DIE NATURWISSENSCHAFTEN

26. Jahrgang | 21. Oktober 1938 | Heft 42

Physik und Anwendung der Leuchtstoffe in der Lichttechnik[1].

Von Rudolf Frerichs, Berlin.

In der Entwicklung der Lichttechnik der letzten Jahre hat die Anwendung leuchtender fester Stoffe, der „Leuchtstoffe", eine steigende Bedeutung erlangt. Bei dieser ersten größeren technischen Anwendung der Phosphoreszenz- und Fluoreszenzvorgänge haben sich eine Reihe von Problemen physikalischer und technischer Art ergeben, die eine zusammenfassende Darstellung in dieser Zeitschrift rechtfertigen.

Als Leuchtstoffe werden feste Stoffe bezeichnet, die unter der Einwirkung von Licht bestimmter Wellenlänge oder auch von schnell bewegten Teilchen, Elektronen oder Ionen, zum Leuchten angeregt werden, ohne dabei eine merkbare chemische Umsetzung zu erleiden. Diese Leuchterscheinung kann nach der Anregung längere Zeit anhalten und dann langsam abklingen, so daß der Leuchtstoff als Lichtspeicher auftritt. In diesem Fall bezeichnet man den Leuchtstoff bekanntlich als *Phosphor* und spricht von *Phosphoreszenz*. Hört dagegen das Leuchten unmittelbar nach der Erregung auf, und zwar in einer Zeit, die kaum 10^{-8} Sek. erreicht, so heißt der Leuchtvorgang *Fluoreszenz*. Diese Abgrenzung ist nicht physikalisch streng, da man zu einer klaren Unterscheidung noch andere mit dem Leuchten verbundene Vorgänge elektrischer Art hinzuziehen muß (s. u.).

Von den beiden Klassen von Leuchtstoffen, den phosphoreszierenden und den fluoreszierenden, haben in der Lichttechnik nur die ersteren eine größere Bedeutung erlangt, wir befassen uns daher im folgenden vorwiegend mit den nachleuchtenden Leuchtstoffen und werden nur kurz das Gebiet der Fluoreszenz streifen.

Man verdankt die Grundvorstellungen über die Vorgänge der Phosphoreszenz Lenard, der in zahlreichen experimentellen Untersuchungen das Wesen der Phosphoreszenz erforscht und so gedeutet hat, daß das Lenardsche Bild des Phosphoreszenzvorganges auch heute nur in kleineren Einzelheiten geändert worden ist. Nach Lenard besteht ein Phosphor aus einem Grundstoff, in den geringe Mengen eines Fremdstoffes, des Aktivators, eingelagert sind. Die Beträge, um die es sich hier handelt, sind sehr klein, sie liegen bei 10^{-1} bis 10^{-3}%. Der Bildungsprozeß des Phosphors vollzieht sich beim Sintern oder Schmelzen unter Zusatz von bebestimmten Schmelzmitteln. Lenards Untersuchungen erstrecken sich hauptsächlich auf die Sulfide der Erdalkalien als Grundstoff der Phosphore. Da wir hier nur auf das Grundsätzliche des Phosphoreszenzvorganges eingehen wollen, betrachten wir einen einfacher gebauten Phosphor, das Schleedesche Zinksulfid. Schleede (1) hat gefunden, daß Zinksulfid nach sorgfältigster Reinigung bei geeigneter Wärmebehandlung ohne Anwendung eines Aktivators leuchtfähig wird. Heute weiß man, daß bei diesen Glühprozessen metallisches Zink frei wird und sich an einzelnen Stellen des Gitters anlagert. Im Sinne der Lenardschen Anschauungen handelt es sich hier also um einen Phosphor, der aus Zinksulfid besteht und mit Zink selbst aktiviert ist. In welcher Weise lagern sich nun die Zinkatome an das Zinksulfidgitter an? Da dies schwierig zu entscheiden ist, hat Riehl (2) diese Frage auf eine etwas abweichende Art geklärt. Beim Glühen von leuchtfähigem Zinksulfid mit Kupfersulfid entsteht ein neuer Phosphor, der gegenüber dem reinen Zinksulfid eine veränderte Leuchtfarbe zeigt, die dem Kupferaktivator zugeschrieben wird. Nun besteht ein Realkristall nicht aus einem einheitlichen Kristallgitter, sondern aus zahlreichen kleinen Gitterblöcken, die im Kristall durch Lockerstellen voneinander getrennt sind. Wenn die Kupferatome sich oberflächlich an diese Lockerstellen anlagern würden, dann müßten bei der Auflösung eines derartigen Phosphors z. B. in Salzsäure zuerst die Kupferatome herausgelöst werden, während bei dem Versuch der Phosphor leuchtend blieb, bis er nur noch als leichte Trübung in der Flüssigkeit bemerkbar war. Dadurch wird also bewiesen, daß das Kupfer und wohl auch in anderen Fällen die anderen Aktivatoren sich gleichmäßig verteilt in das Kristallgitter einlagern. Riehl hat zugleich die andere Frage entschieden, warum einzelne Stoffe sich bei bestimmten Grundstoffen als Aktivatoren eignen, bei anderen hingegen nicht. Er konnte mit radioaktivem Blei und Wismut (Thorium B und C) durch γ-Strahlenmessung nachweisen, daß weder Blei noch Wismut in das Zinksulfidgitter beim Glühen in nachweisbaren Mengen eingebaut werden. Da diese Stoffe ebenfalls in Zinksulfid nicht als Aktivator wirken, ist damit gezeigt, daß einzelne Metalle wahrscheinlich deswegen als Aktivator versagen, weil sie nicht in das Gitter eindringen können. *Man kann also annehmen, daß grundsätzlich alle Metalle, die in ein derartiges Gitter in geringen Mengen eingebaut werden können, als Aktivatoren auftreten und Phosphore ergeben*[1].

[1] Nach einem Vortrag, gehalten vor der Ortsgruppe Hessen der Deutschen Gesellschaft für technische Physik in Frankfurt den 24. Juni 1937.

[1] Daß die Erscheinung der Phosphoreszenz bisher nicht allgemeiner beobachtet wurde, mag zum Teil daran liegen, daß nur bei wenigen Stoffen Strahlung im sichtbaren Spektralbereich zu erwarten ist, während die Phosphoreszenzerscheinungen im ferneren Ultrarot und im kurzwelligen Ultraviolett noch fast völlig unerforscht sind.

Wir wenden uns nun zur Wirkungsweise der Phosphore. Ein Phosphor wird, wie oben erwähnt, sowohl durch Licht als auch durch den Stoß von schnellen Elementarteilchen zur Lichtemission angeregt. Nun fanden WOLF und RIEHL (3), daß bei der Erregung des bereits genannten Zinsulfidkupferphosphors mit Alphastrahlen ungefähr 80% der Alphastrahlenernegie in Licht umgesetzt werden. Diese hohe Lichtausbeute ist nur zu verstehen, wenn die Energieverluste, die die Alphateilchen beim Zusammenstoß mit dem gegenüber den wenigen Kupferatomen in großer Überzahl vorhandenen Zinksulfid erleiden, ebenfalls zur Lichtanregung ausgenutzt werden. *Die Aufnahme der Energie im Phosphor erfolgt über das ganze Gitter, die Abgabe dagegen ist an das Aktivatoratom gebunden, denn dieses bestimmt die Leuchtfarbe des Phosphors.*

LENARD hat nun, und zwar lange vor der Aufstellung der BOHRschen Theorie, erkannt, daß der Primärvorgang der Anregung eines Phosphors in der Abtrennung eines Elektrons aus seiner Ruhelage unter dem Einfluß der Lichtabsorption besteht, während die Rückkehr des Elektrons zum Aktivatoratom die Lichtemission auslöst. Diese lichtelektrischen Vorgänge lassen sich nach GUDDEN und POHL (4) unmittelbar verfolgen. Bringt man einen Phosphor, z. B. das erwähnte Zinksulfidkupfer, zwischen zwei Elektroden und legt eine hohe Spannung an, so beginnt bei der Erregung des Phosphors durch Licht ein Strom zwischen den Platten zu fließen, es werden Elektronen frei, die sich im Gitter bewegen, also einem Feld folgen können[1]. Klingt das Nachleuchten des Phosphors nach der Erregung ab, so nimmt auch der Elektronenstrom wieder ab; bei einer künstlichen Beschleunigung des Abklingens durch Erwärmung oder durch Ultrarotbestrahlung nimmt die Leitfähigkeit zunächst zu und nimmt dann mit der Lichtemission schnell ab.

Aus diesen Versuchen geht eine gewisse Ähnlichkeit zwischen der Lichtanregung eines Phosphors und der Anregung eines Gasatoms im Sinne der BOHRschen Theorie hervor. Während nun bei einem isolierten Atom die Energieverhältnisse und Ausstrahlungsmöglichkeiten in sehr einfacher Weise an dem bekannten Modell verständlich zu machen sind, liegen die Verhältnisse beim festen Körper viel schwieriger. Die einfachen Energiezustände eines Atoms werden bei einer Annäherung eines zweiten Atoms, die zur Molekülbildung führt, in ein System aus zahlreichen Energiezuständen aufgespalten. In demselben Maße, wie die Zahl der Atome bei weiteren Annäherungen ansteigt, nimmt die Zahl der möglichen Energiezustände mehr und mehr zu, bis in einem Kristall an die Stelle der diskreten Energiezustande breite, fast dicht besetzte *Energiebänder* treten. Ebenso wie bei einem zweiatomigen Molekül die Quantentheorie die einzelnen Elektronen nicht mehr dem einen oder dem anderen Atom zuordnet, lassen sich in dem ausgedehnten Kristall die Elektronen nicht mehr einzelnen Molekülen, sondern nur noch dem gesamten Gitter zuordnen, das demnach wie ein Riesenmolekül wirkt. Nach diesen Vorstellungen entsprechen also einem Kristall mehrere breite Energiebänder und jedes Elektron des Kristalls befindet sich in einem der Teilzustände der Bänder. Enthält ein solcher Kristall nun irgendwelche Fremdatome, z. B. Zinksulfid mit Kupferaktivator, so entsprechen diesen wieder neue Energiebänder, die jedoch bei der geringen Zahl der Aktivatoratome schmal sind und irgendwie zwischen den breiten Bändern des Grundstoffes liegen. Man versucht auf diese, Bänder die Anschauungen der BOHRschen Theorie zu übertragen und ein anschauliches Bild von den verschiedenen Anregungsmöglichkeiten des Phosphors zu gewinnen. Diese Vorstellungen sind jedoch noch vollständig in der Entwicklung begriffen, und es ist bisher noch nicht möglich, für irgendwelche Phosphore bestimmte Angaben über Abstand, Breite und Besetzungsverteilung der Energiebänder zu machen.

Nach der STOKESschen Regel kann ein Leuchtstoff im allgemeinen nur Licht einer bestimmten Wellenlänge emittieren, wenn Licht kürzerer Wellenlänge eingestrahlt wird. Dies ist eine unmittelbare Folge des Energiesatzes und der Energiequantenhypothese, nach der die Energie eines Lichtquants proportional der Frequenz ist.

Die spektrale Verteilung der anregenden Wellenlängen, die Erregungsverteilung, ist für alle Leuchtstoffe verschieden. Sie weist keine einfachen Gesetzmöglichkeiten auf, jede Emissionsbande kann vielmehr durch mehrere sich weit bis ins Ultraviolett erstreckende Absorptionsbanden angeregt werden. Eine für die Zwecke der Lichttechnik hinreichende Darstellung der Erregungsverteilung zeigt eine spektrale Aufnahme, bei der ein ultraviolettes Spektrum auf einer Leuchtstoffschicht entworfen wird, so daß eine photographische Aufnahme der Leuchtverteilung auf der Schicht direkt die Erregungsverteilungen wiedergibt (5). Derartige Erregungsverteilungen einiger gebräuchlicher Phosphore sind in der Fig. 1 zusammengestellt.

Für die Umwandlung der Strahlung der Leuchtstoffe sind zwei Größen maßgebend: die *Quantenausbeute* und die *energetische Ausbeute*. Die *Quantenausbeute* gibt an, welcher Bruchteil der eingestrahlten Lichtquanten wieder als Lichtquanten ausgestrahlt wird. Sie besitzt den Höchstwert 1, d. h. für *ein* absorbiertes Lichtquant kann höchstens *ein* Lichtquant emittiert werden. Die Quantenausbeute hängt außer von der chemischen Zusammensetzung des Phosphors ebenfalls von der erregenden Wellenlänge ab. Die energetische Ausbeute ist durch das Verhältnis der Größe der beiden Lichtquanten, also durch das Verhältnis der Frequenzen des eingestrahlten und des ausgestrahlten Lichtes, gegeben. Ihr Wert ist um so kleiner, je

[1] Durch das Auftreten freier Elektronen unterscheiden sich die Phosphore von den fluoreszierenden Leuchtstoffen, bei denen sich der Leuchtvorgang im Molekül selbst abspielt.

weiter diese beiden Wellenlängen auseinanderliegen. Daher ist die Umwandlung von sehr kurzwelligem Licht in sichtbares weniger ökonomisch als die Umwandlung von weniger kurzwelligem Licht.

Zur Bestimmung der Lichtausbeute berechnet man das Produkt aus *Quantenausbeute* und *energetischer Ausbeute* und multipliziert es mit dem *photometrischen Strahlungsäquivalent* der ausgesandten Strahlung (s. u.).

Anregung durch Licht.

Die wichtigste Anwendung zur Nutzbarmachung ultravioletten Lichtes haben die Phosphore bisher in der Quecksilberniederdrucklampe gefunden. In der heute allgemein angewandten Form besteht die Quecksilberniederdrucklampe aus einem zylinderförmigen Entladungsrohr, das in seinen Enden zwei kalte Elektroden oder Glühelektroden trägt und mit einem Edelgasgemisch von wenigen Millimeter Druck gefüllt ist. Eine geringe Menge Quecksilber im Entladungsrohr bewirkt, daß sich beim Betrieb ein der Röhrentemperatur entsprechender Dampfdruck von ungefähr 10^{-2} mm einstellt. Die Lichtausbeute einer derartigen Quecksilberlampe ist gering, sie beträgt 3—8 Hlm/Watt. Dagegen beträgt die Ausbeute einer derartigen Niederdrucklampe an kurzwelligem U.V. der Wellenlänge 2537 Å ungefähr 50 % der von dem Rohr aufgenommenen Energie[1]. Diese ultraviolette Strahlung läßt sich mit Leuchtstoffen in sichtbares Licht umwandeln. Die Leuchtstoffe werden in die Umhüllung der Gasentladungslampe gelegt, und zwar entweder in die Glasmasse eingebettet oder auf die Innenwandung der Röhre aufgestäubt.

Bei der Einbettung des Leuchtstoffes in die Glaswandung nach H. FISCHER (6) muß das erregende Licht eine Glasschicht durchdringen, um die Leuchtstoffkörnchen zu erreichen, das Glas muß daher weitgehend für ultraviolettes Licht durchsichtig sein (geringer Eisengehalt). Da das im Innern der Glaswandung entstandene Leuchten an der Glaswandung total reflektiert wird, wird zweckmäßig im Glas noch eine Trübstoffschicht vorgesehen, die das Leuchtstofflicht zerstreut und dadurch den Lichtaustritt erleichtert.

[1] Der Anteil der Hg-Linie 1849 Å ist gering und kann hier vernachlässigt werden.

Bei der Aufstäubung der Leuchtstoffe auf die Röhreninnenwandung nach RÜTTENAUER (7) u. a. ist die Lichtausbeute in erster Linie von den Eigenschaften des Leuchtstoffes und den optischen Verhältnissen der Leuchtstoffschicht abhängig; sie hängt aber auch nach RÜTTENAUER und BLUM (8) davon ab, welche Durchlässigkeit und Ausdehnung

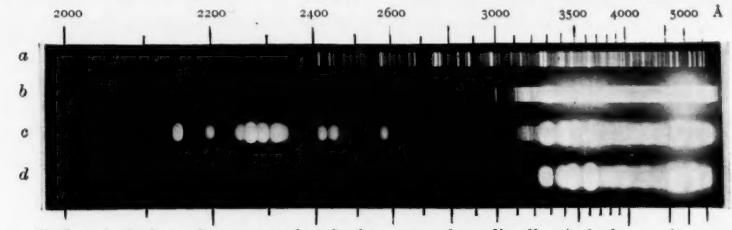


Fig. 1. *a* = direkte Aufnahme des erregenden Spektrums; *b* = dieselbe Aufnahme mit vorgestellter klarer Glasplatte; *c* = Luminescenzspektrum des Kalziumwolframates; *d* = Luminescenzspektrum des Zinksulfids.

die Schicht besitzt. Ist die Schicht zu dünn, so geht ein großer Teil des erregenden ultravioletten Lichtes durch die Zwischenräume zwischen den einzelnen Leuchtstoffkörnchen hindurch und wird nutzlos in der Glaswandung absorbiert. Ist die Schicht zu dick, so geht ein großer Teil des erzeugten Lichtes durch Absorption in der Schicht verloren, denn Versuche haben gezeigt, daß nur ungefähr 30 % des er-

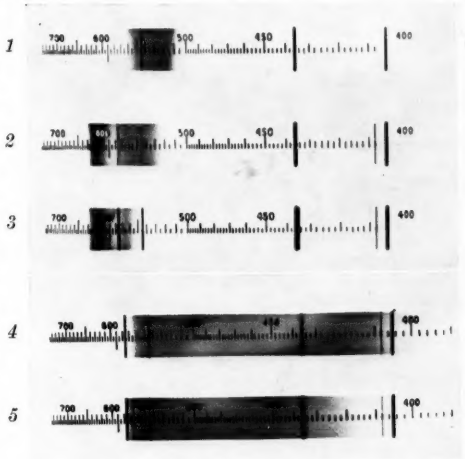


Fig. 2. *1* = Zinksilikat; *2* = Zinkberylliumsilikat; *3* = Kadmiumsilikat; *4* = Kalziumwolframat; *5* = Magnesiumwolframat

zeugten Lichtes sofort durch die Glaswandung nach außen austreten, da der größere Teil zunächst auf andere Leuchtstoffteilchen fällt und dort gestreut wird. Versuche mit verschieden starken Schichten haben ergeben, daß eine Schichtdicke am günstigsten ist, bei der die Durchlässigkeit für weißes, senkrecht auffallendes Licht 50—55 % beträgt.

Des weiteren hängt die Lichtausbeute von der Länge der Leuchtstoffschicht ab. Die Oberflächenhelligkeit erreicht erst in ungefähr 6 cm Entfernung vom Schichtrand einen konstanten Wert, da die dem Schichtrand näher liegenden Teilchen nur die erwähnten 30 % ausstrahlen können, die die Leuchtstoffschicht ohne Streuung verlassen.

Als Leuchtstoff werden meist Silikate und Wolframate benutzt. Zinksilikat zeigt hauptsächlich eine grüne Bande, Zinkberylliumsilikat und Kadmiumsilikat enthalten auch langwelliges Licht. Die Spektren der Wolframate zeigen ihre größte Intensität im Blau und Violett (Fig. 2). Die Tabelle 1 enthält eine Übersicht über die mit diesen Leuchtstoffen bisher in der Quecksilberniederdrucklampe erreichten Lichtausbeuten (Spalte 4). Die dritte Spalte enthält die für die technische Anwendung als Reklamebeleuchtung wichtigen Werte der Leuchtstärke/m Rohrlänge. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß derartige Leuchtstoffröhren je nach Farbe das 2—4fache einer gewöhnlichen Glühlampe an Lichtausbeute ergeben.

Tabelle 1. Leuchtstoffröhren.

Leuchtstoff	Glas	HK/m	Hlm/Watt für eine 2 m-Röhre mit Transformatorverlusten
Lichtausbeute von Versuchsröhren (nach Messungen von A. RÜTTENAUER und E. BLUM).			
Kalziumwolframat hellblau	Klarglas	37	17
Zinksilikat grün	„	132	61
Kadmiumsilikat orange	„	46	21
Zinkberylliumsilikat gelb	„	81	37
Zinkberylliumsilikat orange		58	27
Lichtausbeute technischer Röhren.			
Kalziumwolframat blau	Blauglas	7	3,2
Magnesiumwolframat hellblau	Klarglas	54	25
Kalziumwolframat rosaviolett	„	18	8
Zinksilikat gelblich	„	48	22
Zinksilikat gelblich	Gelbgrünglas	39	18
Zinksilikat grün	Gelbglas	97	45
Kadmiumsilikat orange	Klarglas	36	17
Kadmiumsilikat orange	Gelbglas	27	12
Zinkberylliumsilikat gelb	Klarglas	64	29
Zinkberylliumsilikat orange	„	51	23

Aus der Lichtausbeute derartiger Leuchtröhren läßt sich nun die Quantenausbeute des Phosphors in einfacher Weise abschätzen (s. o.)[1]. Nach Tabelle 2 stimmen die gemessene und die aus den angegebenen Daten berechnete Lichtausbeute bei dem angeführten Zinksilikat innerhalb der Fehlergrenzen überein, man kann also daraus schließen, daß die Quantenausbeute nur wenig von 1 abweichen kann.

Tabelle 2.

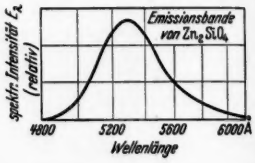
Visueller Nutzeffekt der Lumineszenzstrahlung:

$$\frac{\sum E_\lambda \cdot V_\lambda}{\sum E_\lambda} = 0{,}73;$$

Lichtausbeute L:

$690 \cdot 0{,}73$

$= \mathbf{503\ Hlm/W.}$



Lichtausbeute der Entladung: 5 Hlm/W.
Ausbeute von $\lambda = 2537$ Å: 50%.
Energetische Ausbeute: 1 W 2537 → 0,48 W Licht.
Lichtausbeute des Leuchtstoffes: $5 + 503 \cdot 0{,}48 \cdot 0{,}5$ = 126 Hlm/W.
Lichtausbeute gemessen: ∼135 Hlm/W.
Quantenausbeute: ∼1.

Neben der Verbesserung der Lichtausbeute und der Farbe verringern die Leuchtstoffschichten in hohem Maße das Flimmern der mit Wechselstrom betriebenen Niederdrucklampen. Im Gegensatz zu der mit Wechselstrom betriebenen Glühlampe, bei der der Lichtstrom während einer Halbwelle des Wechselstroms nur um 30—40 % schwankt, erlischt die Gasentladung in jeder Halbwelle vollständig. Durch das Nachleuchten des Leuchtstoffes wird nach Messungen von ANDRESEN (8a) diese Intensitätsschwankung verringert und ungefähr auf das Maß der Schwankung bei einer Glühlampe geringer Leistung zurückgeführt (Fig. 3).

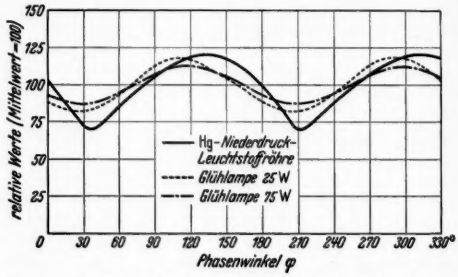


Fig. 3. Leuchtstoffröhren. Lichtverlauf während einer Wechselstromperiode.

In gleicher Weise wie die Strahlung der Niederdruckquecksilberlampe läßt sich ebenfalls die Strahlung der Neonleuchtröhren durch Leucht-

[1] Berechnungen der Quantenausbeute von Leuchtstoffen in Gasentladungen: M. SCHÖN, Verh. dtsch. phys. Ges. **18**, 8 (1937) (Ne + Leuchtstoff); für Hg + Leuchtstoff siehe W. UYTERHOEVEN, Elektrische Gasentladungslampen, S. 321. Berlin 1938; ferner A. RÜTTENAUER, Z. techn. Physik **19**, 148—150 (1938) nach unveröffentlichten Rechnungen von M. SCHÖN.

stoffe verbessern. Hier liegt nur ein kleiner Teil der Strahlung im sichtbaren Gebiet, der größere Teil entfällt auf das äußerste Ultraviolett. Bei Neon liegen diese Linien bei 736 und 744 Å. Diese Strahlung läßt sich nun durch besonders reines Zinksilikat in sichtbares Licht verwandeln (9). Entsprechend dem Größenverhältnis 5500 Å: 740 Å ist die energetische Ausbeute gering, sie beträgt ungefähr $^1/_7$. Dementsprechend ist auch der Lichtzuwachs bei den Neonröhren geringer, er liegt zwischen 60 und 150%. Immerhin kann man auf diese Weise die Färbung der Neonröhren verändern und insbesondere durch gleichzeitige Anwendung von Leuchtstoffen und Filtergläsern neue Farbwirkungen erzielen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Erregungsverteilung des Zinksilikats sich um so mehr nach kurzen Wellen verschiebt, je geringer der Gehalt an Aktivator, in diesem Fall Mangan, ist, d. h. je geringer die Färbung des Leuchtstoffes ist, da das kurzwellige U.V. nur in sehr schwach gefärbtes Zinksilikat eindringen kann.

Die Quecksilberniederdrucklampe und die Neonröhren eignen sich in besonderem Maße zur Anwendung der Leuchtstoffe, da es sich hier um Lichtquellen verhältnismäßig geringer Flächenbelastung handelt. Der auf die Innenwandung des Entladungsrohres aufgestäubte Leuchtstoff wird nur wenig über Zimmertemperatur erhitzt. Da der Leuchtvorgang im Phosphor um so ungestörter verlaufen kann, je weniger Energieübertragungen durch thermische Gitterschwingungen stattfinden, die die aufgenommene Energie des Elektrons vor der Ausstrahlung vernichten, müssen Leuchtstoffe stets bei geringen Temperaturen angewandt werden.

Bei den Quecksilberhochdrucklampen dagegen handelt es sich um kleine, hochbelastete Lichtquellen, die sich beim Betrieb auf Temperaturen von 300 bis 500° erhitzen. Der Leuchtstoff kann daher nicht unmittelbar im Innern der Lampe angebracht werden, sondern man muß die Lampe, wie z. B. KREFFT (10) gezeigt hat, mit einem größeren Glaskolben umgeben, auf dessen Innenwandung der Leuchtstoff aufgestäubt wird.

Im Gegensatz zum Spektrum der Niederdrucklampe, in dem ungefähr die Hälfte der ausgestrahlten Energie auf die Resonanzlinie des Quecksilbers 2537 Å entfällt, ist diese Linie in der Hochdrucklampe infolge der starken Absorption wesentlich schwächer. Man benutzt daher zur Lichtumwandlung vorwiegend die Liniengruppe 3650 Å, die in einer Quecksilberhochdrucklampe ungefähr 15% der aufgenommenen Energie enthält. Nach Fig. 1 werden durch diese Wellenlänge besonders die Zinksulfide angeregt. Nach GUNTZ und ROTHSCHILD (11) ergeben die Zinkkadmiumsulfide wechselnder Zusammensetzung um so mehr rotes Licht, je größer der Gehalt an Kadmiumsulfid ist (Fig. 4). Man kann daher durch geeignete Mischung von diesen Leuchtstoffen jede beliebige Lichtverteilung erhalten.

Während der Lichtzuwachs bei der Niederdrucklampe ein Vielfaches der Strahlung dieser Lichtquelle erreicht, ist der Gewinn bei der Hochdrucklampe viel geringer. Man verwendet daher

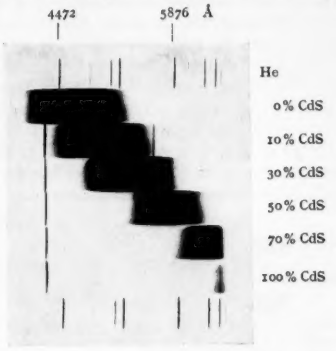


Fig. 4. Emissionsspektrum von ZnSAg- und ZnSCdSAg-Phosphoren.

den Leuchtstoff hauptsächlich, um eine Auffüllung des roten Teils des Spektrums bei der Hochdrucklampe zu erreichen (Fig. 5). Mit einem Rotfilter gemessen, das bei Tageslicht einen Rotgehalt von 12% ergibt, beträgt der Rotgehalt der Hochdrucklampe mit Leuchtstoffschicht ungefähr 4,5—5%.

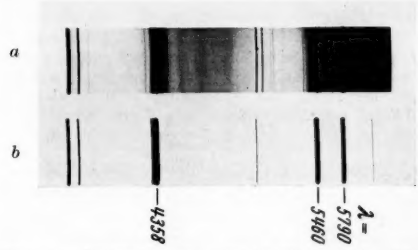


Fig. 5. Spektrum der Quecksilberhochdrucklampe mit (*a*) und ohne (*b*) Leuchtstoff.

Die genannten Phosphore verwandeln vorwiegend ultraviolettes Licht in sichtbares. Eine Umwandlung von sichtbarem Licht in rotes Licht läßt sich mit bestimmten fluoreszierenden Farbstoffen erreichen, unter denen *Rhodamin* der bekannteste ist. Mit diesem Farbstoff gelingt es, das gelbe Licht der Natriumlampe in rotes zu verwandeln (Fig. 6). Der Farbstoff hat jedoch den Nachteil, schon unter der Wirkung des Tageslichtes sehr schnell auszubleichen, so daß eine Anwendung in der Lichttechnik bisher noch nicht aussichtsreich erscheint (12).

Anregung durch Kathodenstrahlen.

Sämtliche Phosphore lassen sich sowohl mit Elektronen als auch mit Kanalstrahlen anregen. Da jedoch die Eindringtiefe eines Korpuskularstrahls von der Masse der stoßenden Teilchen abhängt, hat

man sich bisher hauptsächlich auf die Anregung durch den Stoß der Teilchen kleinster Masse, der Elektronen, beschränkt. Im Gegensatz zu der selektiven Absorption des Lichtes verläuft die Absorption der Kathodenstrahlen im Phosphor als durchaus stetige Funktion der Elektronengeschwindigkeit. Die Kathodenstrahlen erregen im allgemeinen alle in dem betreffenden Phosphor erregbaren Banden. Dadurch entsteht gegenüber der optischen Anregung ein weißlicher Lichteindruck. So leuchtet Zinkkadmiumsulfid mit hohem Kadmiumgehalt bei der Anregung durch ultraviolette Quecksilberlinien rot, während es bei der Anregung durch Elektronen gelblich erscheint.

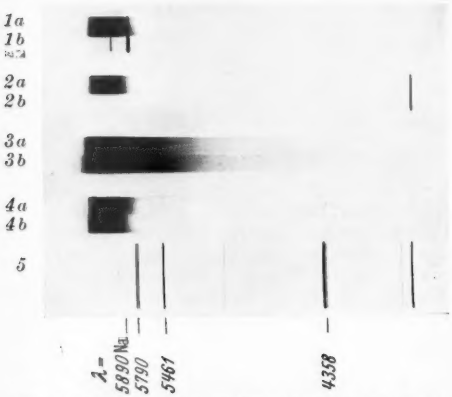


Fig. 6. Spektrum von Rhodamin (*a*) und Signalrot (*b*) bei verschiedener Beleuchtung: *1a*, *1b* im Natriumlicht; *2a*, *2b* im Licht der Quecksilberhochdrucklampe; *3a*, *3b* im Glühlampenlicht (100 Watt Nitralampe); *4a*, *4b* im Tageslicht; *5* Vergleichsspektrum Hg.

Jeder Phosphor ist ein fast vollständiger Isolator, denn die mit einer beträchtlichen Elektronenleitfähigkeit stets verbundene dunkle Färbung würde jede selektive Strahlung ausschließen[1]. Die aufprallenden Elektronen können daher nicht zur Unterlage abgeleitet werden, sondern müssen ihn als Sekundärelektronen verlassen. Deshalb wird das Verhalten eines Phosphors bei Elektronenbeschießung in erster Linie durch die Sekundärelektronenemission bestimmt. Die Messungen der Sekundärelektronenemission der Phosphore haben folgendes ergeben: Unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit lösen die Elektronen, die auf die Phosphorschicht fallen, Sekundärelektronen mit einer Ausbeute größer als 1 aus. Es besteht also keine Potentialdifferenz zwischen Anode und Leuchtschirm, und die Elektronen fliegen mit voller Geschwindigkeit auf den Schirm. Bei steigender Geschwindigkeit dringen die Primärelektronen tiefer in den Schirm ein, die dort ausgelösten langsamen Sekundärelektronen dagegen können die Phosphorschicht nicht mehr verlassen, und der Schirm lädt sich negativ gegenüber der Anode auf, so daß die Primärelektronen nicht mehr mit voller Geschwindigkeit auffallen können. Nun steigt die Helligkeit eines Phosphors bei Elektronenbeschießung ungefähr quadratisch mit der Voltgeschwindigkeit der Elektronen an. Ein Phosphorschirm wird also mit steigender Elektronengeschwindigkeit zunächst eine zunehmende Helligkeit aufweisen. Da die umgesetzte Leistung nur linear mit der Elektronengeschwindigkeit ansteigt, wird die Lichtausbeute HK/W zunächst mit steigender Spannung wachsen. Sobald aber infolge der erwähnten Eigenschaften der Sekundärelektronenemission der Helligkeitsanstieg nur mit einer kleineren Potenz als der ersten bei steigender Spannung verläuft, nimmt die Lichtausbeute wieder ab. Aus diesen Überlegungen folgt, daß man zur Erzielung größter *Leuchtdichten* die Spannung möglichst hoch, zur Erreichung der größten *Lichtausbeute* jedoch eine mittlere Spannung benutzen muß. Diese Betrachtungen beziehen sich jedoch nur auf Spannungen bis etwa 30 kV, da die Verhältnisse bei sehr hohen Spannungen für die Zwecke der Lichttechnik nicht von Bedeutung sind. Die günstigste Spannung liegt bei ungefähr 4000 bis 6000 V bei allen Zinksilikaten, Zinksulfiden und Wolframaten. Es lassen sich heute Lichtausbeuten von 3 bis 4 HK/W erreichen, also Werte, die oberhalb der Lichtausbeute der Glühlampe von 1 bis 2 HK/W liegen. Daß die Beleuchtung mit Kathodenstrahllampen bisher noch keine Verwendung gefunden hat, liegt hauptsächlisch an einem anderen Grund. Die hohen Ausbeuten lassen sich nur erreichen, wenn die Flächenbelastung ungefähr von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-2} W/qcm Schirmfläche ist. Steigert man die Belastung, so nimmt erstens die Lichtausbeute ab und zweitens wird der Phosphor ziemlich schnell zerstört. Eine Lampe von 50 W Belastung würde eine leuchtende Fläche von mindestens einem halben Quadratmeter aufweisen müssen, um diese hohen Ausbeuten zu erreichen. Während also eine Kathodenstrahllampe zunächst nicht für allgemeine Beleuchtungszwecke in Frage kommt, ist es durchaus möglich, sie für Sonderfälle zu verwenden. Durch Mischung verschiedener Phosphore gelingt es, rein weiß leuchtende Schirme herzustellen, so daß auf diese Weise vielleicht die Schaffung einer vollkommenen Tageslichtlampe möglich ist, da hier im Gegensatz zu der obengenannten Quecksilberniederdruckentladung keinerlei Spektrallinien zusätzlich auftreten.

Immer steigende Bedeutung erlangt die Elektronenstoßanregung der Phosphore in der Fernsehtechnik. Hierbei kommt es in erster Linie neben den sonstigen Bedingungen der Leuchtfleckschärfe und der geringen Nachleuchtdauer nicht so sehr auf größte Lichtausbeute als auf größte Leuchtdichte an, damit z. B. das Bild auf dem Leuchtschirm durch eine Linse in vergrößertem Maßstab auf eine Projektionsfläche geworfen werden kann. Man geht daher neuerdings mit den Spannungen sehr hoch herauf, bis 30000 V, um hohe Leuchtdichten zu er-

[1] Die bereits oben erwähnte lichtelektrische Leitfähigkeit ist außerordentlich gering.

zielen. Bei einem Querschnitt des Elektronenstrahls von 0,5 qmm und einer Strahlleistung von 20 W erhält man Leuchtdichten von 10000 HK/qcm, die durchaus vergleichbar sind mit der Flächenhelligkeit der Bogenlampe von 13—18000 HK/qcm. Die Lebensdauer eines derartigen Schirmes ist naturgemäß gering, obwohl der leuchtende Fleck nicht eine einzelne Stelle des Schirms ausleuchtet, sondern die ganze Fläche dauernd überstreicht, so daß die durchschnittliche Belastung der Gesamtfläche viel kleiner ist.

Literatur:

1. Unveröffentlichte Versuche von A. SCHLEEDE, s. H. RUPP, Die Leuchtmassen und ihre Verwendung, S. 153. Berlin 1937. — 2. N. RIEHL, Ann. Physik (5) **29**, 636 (1937). — 3. P. M. WOLF u. N. RIEHL, Ann. Physik (5) **11**, 108 (1931). — 4. B. GUDDEN u. R. POHL, Z. Physik **3**, 98, 101 (1920); **4**, 206 (1921); **21**, 1 (1923); **31**, 881 (1926). — 5. G. HEYNE u. M. PIRANI, Z. techn. Physik **14**, 31 (1933). — 6. H. FISCHER, Z. techn. Physik **17**, 337 (1936). — 7. A. RÜTTENAUER, Handbuch der Lichttechnik **1938**, 208—213. — 8. A. RÜTTENAUER u. E. BLUM, erscheint demnächst in der Zeitschrift „Das Licht". — 8a. E. G. ANDRESEN, Das Licht **7**, 235 (1937); **8**, 42 (1938). — 9. A. RÜTTENAUER, Z. techn. Physik **17**, 384 (1936) — J. T. RANDALL, Luminescence and its applications, Roy. Soc. of Arts. London 1937. — 10. H. KREFFT, erscheint demnächst in der Zeitschrift „Das Licht". — 11. A. A. GUNTZ, Ann. de Chemie **5**, 157, 363 (1920); **6**, 5 (1926) — S. ROTHSCHILD, Z. Physik **108**, 24 (1937). — 12. Siehe z. B. G. K. FONDA, J. Opt. Soc. amer. **26**, 316 (1936).

Ordnung und Umwandlungen in kondensierten Phasen.

Von F. C. FRANK und K. WIRTZ, Berlin-Dahlem*.

1. Einleitung.
2. Thermodynamische Klassifizierung der verschiedenen Umwandlungen.
3. Beispiele.
4. Verlauf der verschiedenen Umwandlungen und ihre Verwandtschaft.
5. Geordnete und ungeordnete feste und flüssige Zustände vom molekularen Standpunkt.
6. Kristalline Flüssigkeiten.
7. Überstrukturumwandlungen.
8. Schmelzen.
9. Das allgemeine Bild einer Umwandlung.

1. Einleitung.

Den Anlaß zu diesem Aufsatz bildete ursprünglich der Wunsch, das Charakteristische und Gemeinsame der immer wieder in den verschiedensten Gewändern auftretenden Umwandlungen zwischen verschiedenen Ordnungszuständen der Materie, angefangen beim Schmelzen und Kristallisieren bis zum Supraleitungssprung, herauszustellen und zu systematisieren. Das riesige Feld von Arbeiten, das sich hierbei vor uns auftat, zeigte die Vielfalt der Ideen, die hier schon zum Teil mit so großem Erfolg Verständnis für die Umwandlungserscheinungen geschaffen haben. Wir würden es nicht wagen, die nachfolgenden Kapitel, die zum Teil bekannte Dinge enthalten, hier zu veröffentlichen, wenn wir nicht hofften, im Verlauf unserer Diskussion auch neue Einblicke gewonnen zu haben, die wir am liebsten in dem Zusammenhang vorlegen möchten, in dem sie entstanden sind.

Hierzu gehören zunächst die Bemerkungen über die Arbeit von JUSTI und v. LAUE in Abschnitt 2, wo sich die Schwierigkeit zu lösen scheint, nach der Umwandlungen 2. Ordnung nicht in der Natur vorkommen sollen.

Ferner führte der Versuch, die Existenz nematischer Mesophasen zu verstehen, einerseits zu einer *molekularen* Theorie der scharfen Übergänge zwischen kristallinem und quasikristallinem Zustand in Flüssigkeiten (vgl. 6.), und war andererseits der Anlaß, nun die entsprechenden Gedanken auch bei dem normalen Schmelzvorgang zu verfolgen. Hier lag schon eine Untersuchung von PEIERLS vor, auf deren Grundlage man wohl zum erstenmal ein wirkliches physikalisches Verständnis gewinnt für die Tatsache, daß notwendig in der Natur *zwei kondensierte Phasen* (fest-flüssig) auftreten (vgl. 5., b und c). Es zeigte sich sodann, daß die von BRAGG und WILLIAMS für die Überstrukturumwandlungen der Legierungen aufgestellte Theorie unter plausiblen Änderungen sehr geeignet ist, den durch die PEIERLSschen Ideen gegebenen Vorstellungen vom *Schmelzvorgang* eine nunmehr eng an molekulare Vorstellungen angeschlossene *thermodynamische Formulierung zu geben* (vgl. 8.). Es lag dann weiter sehr nahe, auch die *Keimbildung* und *Glasbildung* unter diesen neuen Gesichtspunkten zu diskutieren (vgl. 8.).

Ferner ergab sich bei der nicht sehr ausführlichen Diskussion der übrigen Umwandlungserscheinungen eine Erklärung der Hysterese der Methanumwandlung (vgl. 3.).

Es ist selbstverständlich, daß sich eine an Elektronen gebundene Erscheinung, wie die Supraleitung, nicht an Hand eines so einfachen Modells, wie es bei den molekularen Vorgängen möglich ist, verstehen läßt. Wenn man trotzdem im folgenden gelegentlich im stillen an sie denkt, so scheint es uns, daß zumindest das physikalische Gefühl, wenn ein so unpräziser Ausdruck gestattet ist, gegenüber der Supraleitung einen Gewinn davon trägt. Dies dürfte auch für die übrigen nur flüchtig gestreiften Umwandlungen gelten.

2. Thermodynamische Klassifizierung der verschiedenen Umwandlungen.

Wenn eine Substanz in zwei Ordnungszuständen existieren kann (z. B. zwei Kristallstrukturen), die beide stabil sind gegen kleine Störungen, dann lehrt die klassische Thermodynamik, daß der Zustand mit dem kleinsten Wert des thermodynamischen Potentials

$$\Phi = u + pv - Ts$$

stabil ist.

* Max Planck-Institut.

Ein Umwandlungspunkt entsteht also, wo die Kurven von Φ gegen eine Variable, T oder p, für die zwei Zustände sich treffen, d. h. wo

$$\Phi_1 - \Phi_2 = 0 .$$

Die Φ-Kurve des stabilen Zustandes erfährt also an diesem Punkt einen Knick und ihr erstes Differential eine sprunghafte Änderung, deren Betrag gleich ist den Umwandlungsentropien, bzw. dem Umwandlungsvolumen, wegen

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = v .$$

Als im Experiment gewisse Umwandlungen bekannt wurden, z. B. im flüssigen Helium[1], bei denen keine Umwandlungswärme oder sprunghafte Volumenänderung auftritt, sondern nur Sprünge in den Differentialgrößen: spezifische Wärme und Ausdehnungskoeffizient, führte EHRENFEST[1a] eine Klassifizierung von Umwandlungen nach verschiedenen „Ordnungen" ein. Die gewöhnlichen Umwandlungen, mit einem Sprung im ersten Differential von Φ, sind solche 1. Ordnung. Umwandlungen 2. Ordnung haben einen Sprung im zweiten Differential von Φ, also eine Stelle, wo sich die Krümmung der Φ-Kurve und die spezifische Wärme plötzlich ändern; Umwandlungen höherer Ordnung würden sich entsprechend definieren lassen.

Für Umwandlungen 2. Ordnung tritt an Stelle der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Beziehung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{q_1 - q_2}{T(v_1 - v_2)}, \tag{1}$$

die nur einen Ausdruck der Form % liefert*, jetzt die Beziehung von KEESOM[2]:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\dfrac{\partial s_1}{\partial T} - \dfrac{\partial s_2}{\partial T}}{\dfrac{\partial v_1}{\partial T} - \dfrac{\partial v_2}{\partial T}} = \frac{c_1 - c_2}{T\left(\dfrac{\partial v_1}{\partial T} - \dfrac{\partial v_2}{\partial T}\right)} = \frac{c_1 - c_2}{Tv(\alpha_1 - \alpha_2)} \tag{2}$$

$$= -\frac{\dfrac{\partial v_1}{\partial T} - \dfrac{\partial v_2}{\partial T}}{\dfrac{\partial v_1}{\partial p} - \dfrac{\partial v_2}{\partial p}} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\beta_1 - \beta_2}; \tag{2'}$$

$$c = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p; \quad \alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \quad \beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T .$$

In der Form (2') wurde dies von EHRENFEST abgeleitet, zusammen mit der daraus folgenden Beziehung

$$c_1 - c_2 = -T\frac{\left(\dfrac{\partial v_1}{\partial T} - \dfrac{\partial v_2}{\partial T}\right)^2}{\left(\dfrac{\partial v_1}{\partial p} - \dfrac{\partial v_2}{\partial p}\right)} = \frac{Tv(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{\beta_1 - \beta_2} . \tag{3}$$

Dieselben thermodynamischen Gesetze gelten natürlich für andere physikalische Zustandsgrößen; bei Betrachtung der „Umwandlung" zum supraleitenden Zustand können Druck und Volumen in den obigen Gleichungen durch magnetische Feldstärke und Magnetisierung ersetzt werden.

Es wurde von JUSTI und v. LAUE[3] gezeigt, daß eine Umwandlung 2. Ordnung nicht durch irgendein Zusammenfallen von *zwei* Φ-Kurven zustande kommen kann; denn ihre Berührung unter den Bedingungen $\Phi_1 = \Phi_2$, $\Phi_1' = \Phi_2'$ bedeutet nicht ihre gegenseitige Überquerung, die als dritte Bedingung $\Phi_1'' = \Phi_2''$ verlangen würde. (Dies würde eine Umwandlung 3. Ordnung sein; aber wie HUND[4] bemerkt hat, ist diese Möglichkeit, welche das gleichzeitige Zusammenfallen von Φ, Φ' und Φ'' für die beiden Phasen bedeutet, unwahrscheinlich, wenn die Eigenschaften von einer Phase in sich unabhängig sind von der Existenzmöglichkeit der zweiten.) Von *Gleichgewichten* 2. Ordnung darf also nach JUSTI und v. LAUE jedenfalls nicht die Rede sein. Bei der *Umwandlung* 2. Ordnung fehlen vollständig Verlängerungen der Φ-Kurven oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes entsprechend den metastabilen Zuständen von Überhitzung und Unterkühlung. Die Argumente von JUSTI und v. LAUE schließen eine einseitige Verlängerung — Gabelung der Φ-Kurve — nicht aus, aber die molekulare Theorie solcher Umwandlungen erklärt bis jetzt nur den einfachen Fall einer Unstetigkeit in Φ' (vgl. 7.)*. Es sollte deshalb bei Umwandlungen 2. Ordnung eine Hysterese oder ein Überschreiten des Umwandlungspunktes ohne Umwandlung nicht vorkommen, sofern der Körper spannungsfrei ist. Verzögerungserscheinungen sind jedoch nicht ausgeschlossen, wobei das System in thermodynamisch unbestimmte Zustände gerät und eine endliche, wenn auch sehr kleine Umwandlungsgeschwindigkeit haben wird. Da Messungen meistens an polykristallinen Körpern gemacht werden, worin die in der Nähe des Umwandlungspunktes eintretenden Formänderungen des Körpers im umwandlungshemmenden Sinne wirkende *Spannungen erzeugen*, sind enge Hystereseschleifen auch für Umwandlungen 2. Ordnung möglich[5]. Auch elektrische Spannungen können eine Rolle spielen, wenn eine Phase piezoelektrisch ist.

Es wird gelegentlich bezweifelt, daß die in der Natur vorkommenden Umwandlungen, die wir als 2. Ordnung klassifizieren, wirklich eine so scharfe Unstetigkeit in der spezifischen Wärme besitzen, wie diese Identifizierung verlangt. Manchmal ist nur ein spitzes Maximum in der spezifischen

* Die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung läßt sich jedoch dadurch anwenden, daß man die integrierte „anomale" spezifische Wärme bzw. Ausdehnung als Umwandlungswärme und -volumen auffaßt. (A. J. RUTGERS u. S. A. WOUTHUYSEN, Physica **4**, 235 (1937).

[1] W. H. KEESOM, Comm. Leiden, Suppl. **80** b (1938) (Zusammenfassend).

[1a] P. EHRENFEST, Comm. Leiden, Suppl. **75** b (1933).

[2] W. H. KEESOM, Proc. kon. Acad. Amsterd. **36**, 147 (1933) — Comm. Leiden, Suppl. **75** a (1933).

* Dort wird gesagt, daß es zu jeder Temperatur nur einen einzigen thermodynamisch bestimmten Zustand gibt.

[3] E. JUSTI u. M. VON LAUE, Berl. Sitzgsber. **1934**, 237 — Physik. Z. **35**, 945 (1934).

[4] F. HUND, Physik. Z. **35**, 952 (1934).

[5] G. BORELIUS, C. H. JOHANSONN u. J. O. LINDE, Ann. Physik **86**, 291 (1928) (spez. S. 316).

Wärmekurve zu bemerken. Aber die erreichte Schärfe scheint nur von der Güte der experimentellen Bedingungen abzuhängen (möglichst reine spannungsfreie Versuchskörper und kleine Temperaturintervalle für die Messung der spezifischen Wärme), und ist in günstigen Fällen nicht geringer als die best erreichte von Umwandlungen 1. Ordnung (Schmelzen z. B.[6]). Wo die Schärfe nicht so gut ist, ist es nur eine Sache des Gefühls, ob das Maximum mit einer Unstetigkeit oder einem Knick gezeichnet wird. Nur das letztere wäre eine Umwandlung 3. Ordnung, aber überall, wo das Experiment entscheiden kann, wird das erste gezeigt*. Die bis jetzt vorliegenden experimentellen Beobachtungen lassen sich alle fassen unter den drei Klassen: Umwandlungen 1., 2. und unendlicher Ordnung (vgl. 4.).

Soviel über die phänomenologische Beschreibung von Umwandlungen durch die Thermodynamik. Wir sahen schon in diesem Abschnitt, daß sie ihre Grenzen hat, indem wir eine Anleihe bei der molekularen Theorie machen mußten, um bei einer Umwandlung 2. Ordnung Gründe für die Unzulässigkeit der Fortsetzung der Φ-Kurven in den unstabilen Bereich hinein geben zu können. Auch die Existenzmöglichkeit mehrerer kondensierter Phasen (fest-flüssig) liegt außerhalb thermodynamischen Verständnisses. Aber das Bedürfnis, die thermodynamische Betrachtungsweise durch eine molekulare zu ergänzen, ist natürlich elementarer.

3. *Beispiele.*

Das erste und beste Beispiel für Umwandlungen 2. Ordnung ist immer noch die von Helium (Fig. 1). Hier fallen Spannungswirkungen und Verzögerungserscheinungen wegen des flüssigen Zustandes fort, und keine Andeutung eines Überschreitens des Umwandlungspunktes ohne Umwandlung liegt vor. Die Beziehung (2) wurde befriedigend von KEESOM an diesem Fall geprüft[2]. Als weiteres Beispiel können wir die Überstruktur-Umwandlungen in gewissen Legierungen, z. B. Messing[7] (Fig. 2), nehmen. FRÖHLICH[8] hat auf die fast quantitative Ähnlichkeit zwischen den zwei Kurven für die anomale spezifische Wärme von Helium

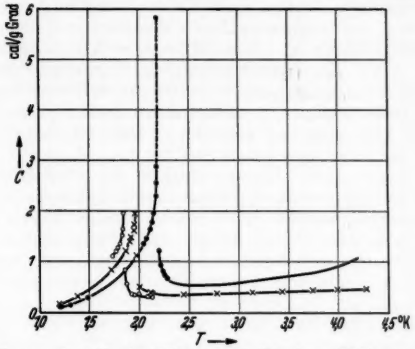


Fig. 1. Spezifische Wärme des flüssigen Heliums am Umwandlungspunkt (KEESOM). •: Sättigungsdruck; o: 25 Atm.; ×: 19 Atm.

und Messing hingewiesen, wenn sie als Funktion von T/T_u aufgetragen werden, wo T_u die Umwandlungstemperatur 2,19° K bzw. 740° K bedeutet. Für diese Umwandlungen in Legierungen

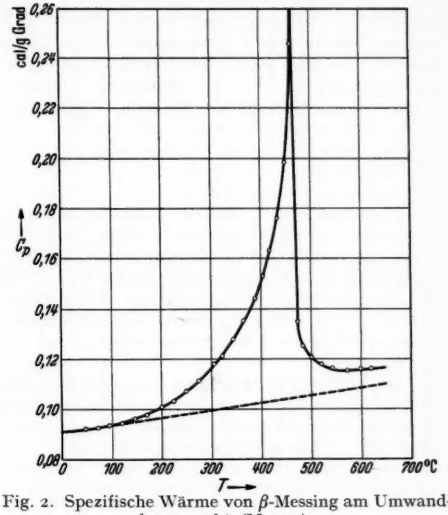


Fig. 2. Spezifische Wärme von β-Messing am Umwandlungspunkt (MOSER).

ist die erste zufriedenstellende molekulare Erklärung gegeben worden (vgl. 7.). Später zeigte FOWLER[9], daß das Prinzipielle an dieser Erklärung auch allgemein für alle Umwandlungen 2. Ordnung

* Aus Anlaß von Diskussionen über die Möglichkeit, experimentell über die Existenz von Umwandlungen 2. Ordnung zu entscheiden (z. B. bei He), sei hervorgehoben, daß es *prinzipiell* unmöglich ist, eine λ-Kurve *völlig* auszumessen, d. h. das Maximum der spez. Wärme im He_{II} und das theoretisch bei derselben Temperatur liegende untere Ende der Fortsetzung in He_I zu messen, da dies die Messung zweier verschiedener spezifischer Wärmen bei *derselben* Temperatur bedeuten würde. Vielmehr liegt es sowohl im Wesen der Umwandlung 2. Ordnung (im Gegensatz zu der 1. Ordnung) als auch der experimentellen Bestimmung spezifischer Wärmen, daß stets ein endliches Temperaturintervall zwischen den Enden der Kurven beider Phasen gefunden wird. Hieraus muß also nicht auf eine Umwandlung 3. Ordnung geschlossen werden. Dieselben Gründe stehen einer exakten Prüfung der Gleichungen (2) und (3) im Wege. (Anm. bei der Korrektur von K. WIRTZ.)

[6] A. SMITS u. G. I. MÜLLER, Z. physik. Chem. B **36**, 288 (1937).

[7] C. SYKES, Proc. Roy. Soc. A **148**, 422 (1934) — H. MOSER, Physik. Z. **37**, 737 (1936).

[8] H. FRÖHLICH, Physica **4**, 639 (1937).

[9] R. H. FOWLER, Proc. Roy. Soc. A **149**, 1 (1935).

anwendbar ist. Die Gleichgewichtseinstellung benötigt in diesem Fall Atomdiffusion im festen Kristall; daher kommen Verzögerungserscheinungen sehr leicht vor. Hier kann sowohl eine Umwandlung 2. Ordnung als Umwandlung ungerader Ordnung erscheinen infolge scheinbar metastabiler Unterkühlung der oberen Phase beim Abschrecken, als auch eine Umwandlung, die eigentlich eine Umwandlungswärme hat, bei zu rascher Erhitzung als Umwandlung 2. Ordnung vorgetäuscht werden. (Beispiele: für den ersten Fall: β-Messing[10, 3], für den zweiten: Cu_3Au [11, *].)

Eine große Gruppe bilden die Rotationsumwandlungen, die besonders häufig bei Hydriden vorkommen und die mit nur ganz geringer Kristallstrukturänderung verknüpft sind. Die Annahme, daß an einem solchen Umwandlungspunkt Rotation von Molekülen einsetzt, stammt von PAULING[12] und hat sich gut bewährt. Der erste Erfolg dieser Theorie war die Bestätigung einer Voraussage PAULINGS, daß es einen Sprung in der Dielektrizitätskonstanten geben müßte an einem solchen Umwandlungspunkt, wenn es sich um polare Molekeln handelt[13]. FOWLER[9] wandte die BRAGG-WILLIAMSsche Theorie der „kooperativen" Wirkung (vgl. 7.) darauf an. Solche Umwandlungen, wie auch die bei den Legierungen, finden gelegentlich mit, gelegentlich ohne Umwandlungswärme statt, aber fast durchweg mit einer starken „Vorumwandlung" (vgl. 4.), die sich durch einen großen Anstieg der spezifischen Wärme vor der Umwandlung bemerkbar macht. Solche Umwandlungen sind unverzögert und in beiden Richtungen scharf, aber zeigen häufig eine thermische Hysterese mit einer Breite bis zu etwa einem halben Grad, die die Feststellung erschwert, ob wirklich eine Umwandlung 2. Ordnung oder eine mit einer kleinen Umwandlungswärme vorliegt. Wir ziehen es vor, diese Hysteresis als eine Wirkung innerer Spannungen zu betrachten.

Die Rotationsumwandlung von Methan bei 20,4° K gehört zu den bestuntersuchten (Fig. 3). Sie wurde von CLUSIUS[14] gefunden und als Umwandlung 2. Ordnung zuerst von CLUSIUS und PERLICK[15] erkannt, die die Beziehung (2) bestätigt haben**. MOOY[16] hat röntgenographisch gezeigt, daß die Umwandlung ohne merkliche Kristallstrukturänderung vor sich geht. Dies ist wegen der Unsichtbarkeit der Wasserstoffatome zu erwarten, wenn die Moleküle einfach um das Kohlenstoffatom als Zentrum rotieren. Eine bisher ungeklärte Hysterese der Breite 0,15°—0,25° wird beobachtet, wenn man die Umwandlung in beiden Richtungen verfolgt[17]. Es scheint uns möglich, daß die durch die Volumenänderung auftretenden Spannungen genügen können, um die Gleichgewichtstemperatur so weit zu verschieben. Man muß dann annehmen, daß diese Spannungen zum größten Teil aufgehoben werden durch plastische Verformung während oder nach der Umwandlung. Spannungsdoppelbrechung wurde von CLUSIUS und PERLICK[15] bemerkt. Über den Einfluß anisotroper Spannungen läßt sich nicht ohne weiteres etwas aussagen, aber angenommen, daß nur hydrostatische Drucke vorkämen, so würde ein Druckunterschied von 50 Atmosphären für Aufheizung und Abkühlung genügen, um die größte beobachtete Hysteresebreite zu erklären[15]. Unter Annahme irgendeines wahrscheinlichen Wertes für die Kompressibilität genügt die Volumenänderung der Umwandlung (1,5‰ insgesamt) vollkommen, um solche Drucke zu erzeugen, und wir glauben, daß die in Frage kommenden experimentellen Bedingungen keineswegs das Entstehen solcher Spannungen im festen Körper ausschließen.

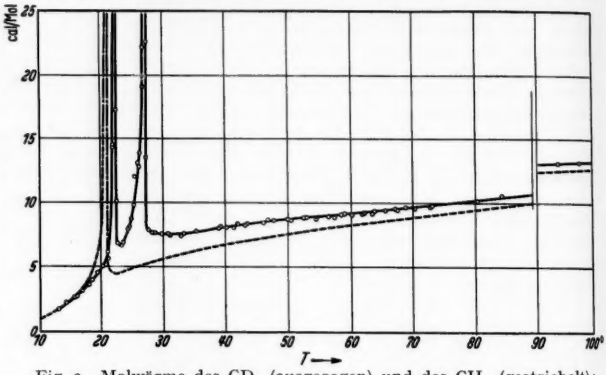


Fig. 3. Molwärme des CD_4 (ausgezogen) und des CH_4 (gestrichelt); (BARTHOLOMÉ, DRIKOS und EUCKEN).

Als KRUIS, POPP und CLUSIUS[18] die ent-

* Eine sehr umfassende Zusammenstellung von Arbeiten über solche Umwandlungen in Legierungen findet man bei F. C. NIX u. W. SHOCKLEY, Rev. mod. Phys. **10**, 1 (1938).

[10] H. v. STEINWEHR u. A. SCHULZE, Physik. Z. **35**, 385 (1934).

[11] C. SYKES u. F. W. JONES, Proc. Roy. Soc. A **157**, 213 (1936).

[12] L. PAULING, Phys. Rev. **36**, 430 (1930).

[13] R. M. CONE, G. H. DENISON u. J. D. KEMP, J. amer. chem. Soc. **53**, 1278 (1931).

[14] K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. B **3**, 41 (1929).

** Nicht Beziehung (3), wie JUSTI und v. LAUE schreiben.

[15] K. CLUSIUS u. A. PERLICK, Z. physik. Chem. B **24**, 313 (1934).

[16] H. H. MOOY, Comm. Leiden **213** d (1931).

[17] W. HEUSE, Z. physik. Chem. A **147**, 282 (1930) – A. EUCKEN u. E. BARTHOLOMÉ, Göttinger Nachr. Fachgr. 2, **2**, 51 (1936).

[18] A. KRUIS, L. POPP u. K. CLUSIUS, Z. Elektrochem. **43**, 664 (1937).

sprechende Umwandlung bei Deuteromethan CD_4 untersuchten, machten sie den überraschenden Befund, daß nicht eine, sondern zwei Umwandlungen auftreten. BARTHOLOMÉ, DRIKOS und EUCKEN[19] haben dies vollkommen bestätigt und eingehender untersucht. Eine Erklärung durch Unreinheit der Versuchssubstanz kommt nicht in Frage.

Unter anderem haben diese Autoren festgestellt, daß beide Umwandlungen scharf bleiben, auch bei Gemischen von CH_4 und CD_4. Die obere Umwandlung geht kontinuierlich und linear über in die einzige Umwandlung von CH_4. Die untere Umwandlung erfährt eine parallele Verschiebung nach niedrigeren Temperaturen, wird immer weniger ausgeprägt und verschwindet vollkommen für CD_4-Gehalte weniger als 15%. Diese Schärfe der Umwandlung in den Gemischen zeigt deutlich, daß viele Moleküle in ihrer Bewegung *Rückwirkung* aufeinander haben; sonst müßte eine statistische Variation der Zusammensetzung von Ort zu Ort im Kristall eine Unschärfe erzeugen. Kryptonatome in Mischkristallen mit Methan, die nicht imstande sind, eine Rotationskopplung zu übertragen, erzeugen die erwartete Unschärfe[20]. Diese Kopplung der Bewegung von vielen Molekülen ist von ganz besonderer Bedeutung.

Bis jetzt gibt es keine zufriedenstellende Erklärung, weder für das Entstehen von zwei Umwandlungen, noch für das Fehlen der unteren bei CH_4. Es läßt sich vermuten, daß das letztere ein analoger Fall ist zum Fehlen des Erstarrens beim Helium — die große *Nullpunktsbewegung* infolge des sehr kleinen Drehmoments des Methans läßt einen Ordnungszustand gar nicht zustande kommen. Diese Vermutung wird verstärkt, wenn man sieht, daß die Umwandlungswärme (integrierte Anomalie der spezifischen Wärme) viel kleiner ist bei CH_4: 15,7 cal, als bei CD_4: 58,7 + 19,8 = 78,5 cal. Es besteht ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der statistisch berechneten und der thermisch gemessenen Entropie von Methan[18,21] (Es ist zu hoffen, daß man bald denselben Vergleich für Deuteromethan machen kann.) Und zwar haben A. FRANK und K. CLUSIUS[21] verschiedene Möglichkeiten untersucht und sich überzeugt, daß man *dann* zu einem richtigen Resultat gelangt, wenn man im festen Zustand nicht drei Molekülsorten Ortho-, Meta- und Paramethan unterscheidet, sondern annimmt, daß die Bewegungen vieler Moleküle zusammengekoppelt sind, vermutlich unter Phasenbedingungen für die Rotation von Nachbarmolekülen. Dies wäre die erste Andeutung des hypothetischen Phänomens der „Bewegungskristallinität" (vgl. 5.). Man kann sich noch manche wertvolle Auskunft über das Wesen der Rotationsumwandlungen von der weiteren Untersuchung des Methans versprechen.

Zu den Umwandlungen 2. Ordnung gehören weiter alle Arten von Curie-Punkten, nämlich die ferromagnetischen von Metallen bei hohen Temperaturen und von Nichtmetallen, die paramagnetische Ionen enthalten, bei tiefen Temperaturen und die seignettoelektrischen.

Wir wollen diese Umwandlungen hier nur erwähnen, obwohl insbesondere für Curie-Punkte polarer Substanzen theoretische Vorstellungen[22,23,24] vorliegen, die sich mit den Gedankengängen dieser Abhandlung eng berühren.

Die problematischste Umwandlung 2. Ordnung haben wir zweifellos im *Supraleitungssprung* vor uns. KEESOM[25] hat am Zinn gezeigt, daß es sich nicht um einen Übergang 1. Ordnung handelt.

Ein theoretisches Verständnis, wie wir es im folgenden für eine Reihe von Phasenumwandlungen zu gewinnen versuchen, benötigt ein Modell, dessen Aufstellung für die Supraleitung ebenso wie für die Heliumumwandlung, den Ferromagnetismus und die Erscheinungen bei Methan wahrscheinlich durch das Auftreten typischer Quanteneffekte (z. B. große Nullpunktsenergie) verhindert wird.

4. *Verlauf der verschiedenen Umwandlungen und ihre Verwandtschaft.*

Die charakteristischen Unterschiede und die Verwandtschaft der Umwandlungen verschiedener Ordnung (vgl. 2.) erhellen am besten aus den Fig. 4 und 5. In Fig. 4 bedeutet x eine Eigenschaft (1. Ordnung) wie Energieinhalt oder spez. Volumen, aufgetragen gegen die Temperatur T. In c ist der völlig kontinuierliche Fall des chemischen Gleichgewichts mit konstanter Reaktionswärme wiedergegeben, in welchem die Eigenschaft x in dem Bereich, in dem ein Reaktionsgleichgewicht sich von einer Seite nach einer anderen verschiebt, eine ausgeprägte Änderung erfährt.

Die Differenzierung der Kurven der Fig. 4 ergibt die entsprechenden Diagramme für die Eigenschaften x' (2. Ordnung), wie spezifische Wärme, Ausdehnungskoeffizient usw. (Fig. 5).

Das Auseinanderhervorgehen der Typen *a*, *b*, *c* ist augenscheinlich. *Es zeigt sich, daß auch ihre molekulare Deutung sich durch eine konsequente Anwendung und Übertragung verwandter Überlegungen von einem Umwandlungstyp zum anderen ergibt.*

In den Untersuchungen von A. MÜLLER[26] findet sich ein sehr lehrreiches Beispiel für die Verwandtschaft der verschiedenen Umwandlungstypen. Er untersucht röntgenographisch die Gitter-

[19] E. BARTHOLOMÉ, G. DRIKOS u. A. EUCKEN, Z. physik. Chem. B **39**, 371 (1938).

[20] A. EUCKEN u. H. VEITH, Z. physik. Chem. B **34**, 275 (1936); B **38**, 393 (1938).

[21] A. FRANK u. K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. B **36**, 291 (1937).

[22] J. H. VAN VLECK, J. chem. Phys. **5**, 320, 556 (1937).

[23] J. FRENKEL, O. TODES, S. ISMAILOW, Acta Physicochim. URSS. **1**, 97 (1934).

[24] P. DEBYE, Ann. Physik **32**, 85 (1938).

[25] W. H. KEESOM u. J. A. KOCK, Comm. Leiden **221** e (1932).

[26] A. MÜLLER, Proc. Roy. Soc. A **138**, Plate 13, 526 (1932).

struktur kristallisierter normaler Paraffine in Abhängigkeit von der Temperatur. Ihre Gliederzahl variierte von 18—44, wobei die mit bis zu 29 Gliedern noch vor Erreichen des Schmelzpunktes von einem Zustand niederer Symmetrie in hexagonale Symmetrie übergehen. Dieser Übergang geschieht nun teils kontinuierlich bezüglich der Gitterdimensionen (2. Ordnung) und teils in einem Sprung

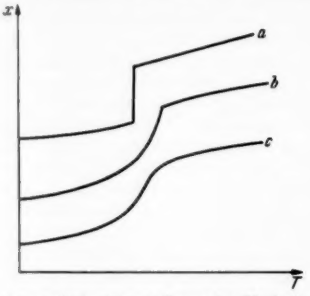


Fig. 4. Schematische Darstellung des Verhaltens einer Eigenschaft x 1. Ordnung (Energieinhalt, Volumen) bei den Umwandlungen verschiedener Ordnung. a: 1. Ordnung. b: 2. Ordnung. c: ∞. Ordnung. c ist die Form für ein gewöhnliches chemisches Gleichgewicht. Diese Form ist typisch für Gase oder Lösungen; a und b entstehen nur in kondensierten Phasen.

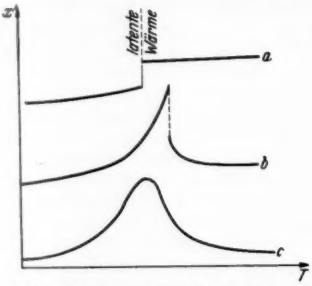


Fig. 5. Schematische Darstellung des Verhaltens einer Eigenschaft x' 2. Ordnung (spezifische Wärme, Ausdehnungskoeffizient) bei den Umwandlungen verschiedener Ordnung (a, b, c, wie in Fig. 4).

(1. Ordnung), wobei die sich so verschieden verhaltenden Substanzen sich nur um wenige Kettenglieder unterscheiden. Die Fig. 6 und 7 zeigen den Abstand des 110- und des 200-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit Annäherung an die Hexagonalität nähern sie sich einander. Während der Abstand bei $C_{23}H_{48}$ kontinuierlich Null wird, erfolgt bei $C_{24}H_{50}$ und $C_{29}H_{60}$ ein sprungartiger Übergang des Gitters zu einem symmetrischeren Zustand.

Das Verändern der Moleküle um nur wenige Glieder hat also die plötzliche Umwandlung 1. Ordnung zur Folge. Hierdurch wird nicht nur die Verwandtschaft der verschiedenen Übergänge, sondern auch gewissermaßen ihre *Zufälligkeit und Willkürlichkeit vom Standpunkt der Natur* beleuchtet, die die Hexagonalität, den Zustand größerer Symmetrie, anstrebt und hierzu je nach den molekularen Bedingungen einmal diesen, einmal jenen Weg wählt. Viele Umwandlungen kündigen sich bei Annäherung an den Umwandlungspunkt durch Anzeichen einer Vorbereitung des neuen Zustandes an. Es

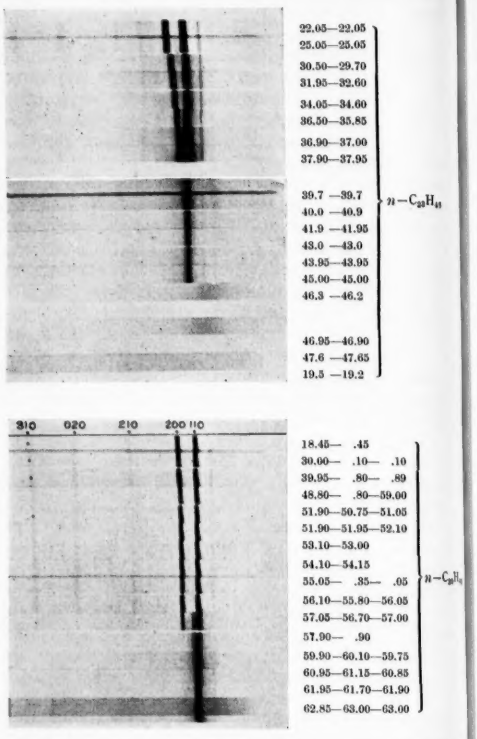


Fig. 6. Umwandlungen in n-Paraffinen. Der Abstand zwischen den zwei starken Linien 200 und 110 mißt die Abweichung von der hexagonalen Struktur. Annäherung an hexagonale Packung erlaubt (und wird hervorgerufen durch) die Rotation der Moleküle um ihre langen Achsen. Bei $C_{23}H_{48}$ geht diese Entwicklung stetig vor sich in einer Umwandlung 2. Ordnung. $C_{29}H_{60}$ zeigt eine Unstetigkeit (Umwandlung 1. Ordnung). Röntgenstreuungsbilder von MÜLLER).

ist z. B. eine geläufige Vorstellung geworden, daß in der Flüssigkeit eine mit abnehmender Temperatur steigende Tendenz zur Ordnung vorhanden ist, die in örtlichen Bereichen schon dem Ordnungstyp des Kristallgitters entsprechen kann. Von besonderer Wichtigkeit ist, daß auch im festen Kristall Umwandlungen sich lange vor Erreichen der Umwandlungstemperatur durch eine „Vorumwandlung" in Richtung auf den neuen Zustand bemerkbar machen können. EUCKEN[27] wies schon 1916

[27] A. EUCKEN, Verh. dtsch. physik. Ges. **18**, 18 (1916).

auf Vorschmelzerscheinungen an Hand des auffälligen Verlaufs der spezifischen Wärme vor und nach dem Schmelzen hin. Die Ausdehnungskoeffizienten von verschiedenen Substanzen zeigen oft vor dem Schmelzen eine Änderung, und zwar in der Richtung des Volumensprungs, der beim Schmelzen eintritt (ROBERTS[28], HACHKOVSKY und STRELKOV[29], STRELKOV[30]). Die elektrischen Eigenschaften von Metallen zeigen eine ähnliche Anomalie (BIDWELL[31]). Die dielektrischen Eigenschaften vieler organischer Substanzen zeigen eine kleine Bewegungsfreiheit der Moleküle im festen Zustand, die nur langsam mit abnehmender Temperatur verschwindet (BAKER und SMYTH, MÜLLER[32, 33]). Sehr ausgeprägt sind solche Vorschmelzerscheinungen bei Derivaten der normalen Kohlenwasserstoffketten[33].

Ein unmittelbares Zeichen für Vorschmelzen und Vorumwandlung ist in den Diagrammen von A. MÜLLER[26, 33] die sich über mehr als 20° erstreckende Abstandsänderung der Röntgenlinien (Fig. 7 $C_{23}H_{48}$). Gut untersuchte Beispiele finden sich auch bei UBBELOHDE[34] besonders für Oktadecan. Der Verlauf der spezifischen Wärme zeigt einen Vorschmelzbereich von wenigstens 15° C (Schmelzpunkt 26,6° C) für die sorgfältigst gereinigte Substanz.

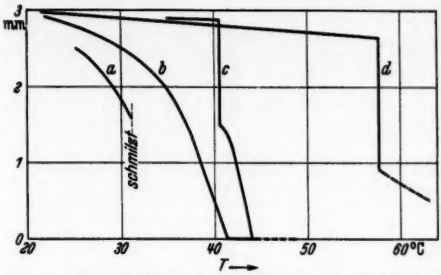


Fig. 7. Umwandlung der n-Paraffine (A. MÜLLER). Abszisse: Abstand der Röntgenlinien; Ordinate: T in °C.
a) $C_{19}H_{40}$
b) $C_{23}H_{48}$ (Umwandlung 2. Ordnung)
c) $C_{24}H_{50}$ } (Umwandlung 1. Ordnung)
d) $C_{29}H_{60}$ }

Bei der Umwandlung 2. Ordnung stellt sich die zunehmende Unordnung, die dem Vorschmelzen entspricht, als *das Wesentliche* der Umwandlung heraus (vgl. Theorie in 7.). *In den detaillierten Theorien über die Umwandlungsphänomene* (Abschn. 6–8) *ist nämlich die beginnende Unordnung als Grund aller Vorschmelzerscheinungen, bzw. die beginnende Ordnung beim Vorkristallisieren das Kernstück der anschaulichen Vorstellungen von ihrem Zustandekommen.* (Schluß folgt.)

[28] J. K. ROBERTS, Proc. Roy. Soc. A **106**, 385 (1934).
[29] W. F. HACHKOVSKY u. P. G. STRELKOV, Nature (Lond.) **139**, 803 (1937).
[30] P. G. STRELKOV, Nature (Lond.) **139**, 715 (1937).
[31] C. C. BIDWELL, Physic. Rev. **23**, 357 (1924).
[32] W. O. BAKER u. C. P. SMYTH, J. amer. chem. Soc. **60**, 1229 (1938).
[33] A. MÜLLER, Proc. Roy. Soc. A **158**, 403 (1937); A **166**, 316 (1938).
[34] A. R. UBBELOHDE, Trans. Far. Soc. **34**, 282, 292 (1938).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Über den Chemismus von Erdölaschen.

Untersuchungen über den chemischen Bestand der anorganischen Rückstände von Erdölen liegen noch wenig vor. Nach O. STUTZER[1] wurden in der Asche verschiedener Erdöle nachgewiesen: vor allem Ca, Fe, Mg, seltener Al, As, P_2S, Si, in Spuren Ag, Au, Cu, Mn, Ni, Pb, V. Spektroskopisch wies F. HERMANN[2] in der Asche von Petrolkoks der Crackanlage Miesburg aus Rohöl von Nienhagen-Henningsen-Oberhagen folgende Metalle in Mengen von 0,2 bis über 1% nach: Cu, Co, Ni, Sn, V, in der Flugasche aus den Heizölanlagen der Schiffe des Norddeutschen Lloyd: Mo 0,1%, Ni 0,5%, V 2,5%. Hierbei ist zu beachten, daß die Erdöle korrodierende Wirkung auf metallische Rohrleitungen und Behälter haben können.

Verfasser untersuchte spektroskopisch die Verbrennungsrückstände von fünf deutschen Rohölen aus dem Gebiet Wathling, Nienhagen, Sottorf und Oberg. Das Material stammte direkt von den Bohrungen. Der Rückstand der Öle ist sehr gering, etwa 0,01—0,05%. Die Aschen sind schon äußerlich von verschiedenem Aussehen. Die weitaus vorherrschenden Metalle sind: Fe, Ca, Mg, Al. Das Verhältnis Ca:Mg schwankt erheblich, ebenso die Menge des Fe. Diese Metalle dürften bis über 90% der gesamten Metallmenge ausmachen. Bis zur Größenordnung um 1% treten auf: Ba, Cu, Na, Si, Sn, um etwa 0,1% Co, Cr, Ga, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn. Erheblich darunter liegt die Konzentration von Be und Cd, die nicht in allen Proben zu finden waren. Nur in Spuren (zum Teil fraglich) und ebenfalls nicht in allen Proben lassen sich As, Ge, Li, Mo und P nachweisen.

Ohne besondere Anreicherung nicht nachweisbar waren die Edelmetalle Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Mit negativem Erfolg wurde ebenfalls geprüft auf Bi, Cr, Cs, Hg, In, Nb, Re, Sb, Ta, Te, Th, Tl, W, Zr.

Untersuchungen über den Borgehalt sind im Gange, ebenso die Ausarbeitung einer Methode zur Vermeidung von Metallverlusten bei der Herstellung der Aschen.

Über die Untersuchungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Jena, Mineralogisches Institut, den 20. September 1938.
F. HEIDE.

[1] O. STUTZER, Erdöl. Berlin 1931. 20.
[2] F. HERMANN, Metallwirtsch. **15**, 1124 (1936).

Über die physikalische Struktur organischer Riesenmoleküle.

In einer vorläufigen Mitteilung haben MÖGLICH und SCHÖN[1] den Gedanken ausgesprochen, für die inneren Strukturverhältnisse von organischen Riesenmolekülen — z. B. Genen, Viren, Assimilationseinheiten — Ähnliches anzunehmen, wie es von den *festen Körpern* bekannt ist. Die lockeren Elektronen des Moleküls sollen danach nicht einzeln lokalisiert sein (an bestimmten Atomen oder in bestimmten Valenzstrichen), sondern vielmehr (in erster Annäherung) in Energiebänder untergebracht vorgestellt werden, welche dem ganzen Molekül angehören. Zu diesem interessanten und durch mancherlei Tatsachen begründeten Gedanken seien im folgenden einige Bemerkungen gemacht.

[1] F. MÖGLICH, M. SCHÖN, Naturwiss. **26**, 199 (1938).

1. Eine eindrucksvolle Stütze für die bezeichnete Idee scheinen mir gewisse Erfahrungen betreffs des Fermentes *Urease* zu bilden (auf dessen im Hinblick auf strahlenbiologische Tatsachen bemerkenswerte Eigenschaften ich von M. DELBRÜCK in etwas anderem Zusammenhange freundlichst aufmerksam gemacht wurde). Nach KUBOWITZ und HAAS[1] kennt man im Intervall von 3660 Å bis 1960 Å sowohl das *Absorptionsspektrum* der Urease als auch (für 6 verschiedene Wellenlängen) das *Inaktivierungsspektrum:* die hydrolytische Wirksamkeit der Urease wird nämlich durch Ultraviolett zerstört. Abgesehen von einer relativen Verdoppelung der Inaktivierung bei 2540 Å zeigt sich genaue *Proportionalität* von Absorption und Inaktivierung; doch ist, wie M. DELBRÜCK unter Heranziehung der inzwischen gelungenen Molekulargewichtsbestimmung der Urease (SUMNER; etwa 400000) ermitteln konnte, die Absolutwahrscheinlichkeit der Inaktivierung durch eine Ultravioletta bsorption sehr gering (etwa 0,005). Diese auffälligen Tatsachen werden verständlich an Hand des von MÖGLICH und SCHÖN vorgeschlagenen Modells: Durch die Absorption entsteht ein „Loch" im besetzten unteren Energieband, und ein Elektron erscheint in einem höheren Energieband. Indem das Elektron schnell an den unteren Rand dieses Energiebandes und das Loch an den oberen Rand der besetzten Niveaus wandert, entsteht ein von der Frequenz des absorbierten Quants *unabhängiger* Zustand, *bevor* zwischen Rückkehr in den ursprünglichen oder Übergang in den inaktivierten Zustand entschieden wird. Die Unabhängigkeit der diesbezüglichen Relativwahrscheinlichkeit von der Frequenz findet also ihre Erklärung.

2. Die Auslösung von Mutationen durch Ultraviolett wurde unternommen insbesondere mit der Hoffnung, dabei selektive Wirkungen bestimmter Wellenlängen auf bestimmte Mutationen zu finden. Die Experimente von STUBBE und NOETHLING[2] haben aber statt dessen zwar eine (undeutliche) *langwellige Grenze* der Mutationsauslösung (zwischen 3660 und 3130 Å), aber *keine Selektivität* ergeben. Offenbar kann dieser Befund ganz nach Analogie des die Urease betreffenden gedeutet werden. Die langwellige Grenze entspricht dann dem Abstand zwischen dem obersten besetzten Niveau des untersten Energiebandes und dem unteren Rande eines durch $h\nu$-Absorption erreichbaren höheren. Dieser Abstand also ist für die verschiedenen Antirrhinum-Gene ungefähr derselbe.

3. Die von verschiedenen Verfassern angenommene „spezifische Anziehung" gleichartiger Gene könnte, wie ich kürzlich zeigte[3], als ein quantenmechanischer Resonanzeffekt gedeutet werden; jedoch nur dann, wenn die innere thermische Agitation der fraglichen Riesenmoleküle *nicht* lediglich aus Schwingungen der (elastisch gebundenen) Atome um ihre Gleichgewichtslagen besteht. Als eine Möglichkeit andersartiger thermischer Agitation im Riesenmolekül könnte man, wie in der erwähnten Notiz geschehen, einen häufigen *Platzwechsel* einiger Atome des Moleküls in Betracht ziehen oder eine besonders leichte Beweglichkeit gewisser Radikale des Moleküls. In Betracht zu ziehen wäre aber vielleicht in Anlehnung an die Betrachtungen von MÖGLICH und SCHÖN auch die Annahme, daß einige der Elektronen des Moleküls merkliche thermische Agitation zeigen. Jedoch werden erst ausführlichere Rechnungen über die Brauchbarkeit dieser Annahme entscheiden können.

Rostock, Physikalisches Institut, Theoretische Abteilung, den 24. September 1938. P. JORDAN.

[1] F. KUBOWITZ, E. HAAS, Biochem. Z. **257**, 337 (1933).
[2] H. STUBBE, W. NOETHLING, Z. indukt. Abstamml. — W. NOETHLING, H. STUBBE, 3. Internat. Kongr. f. Lichtforsch. Wiesbaden 1936.
[3] P. JORDAN, Physik. Z. (im Ersch.).
[4] K. HESS, H. KIESSIG u. W. PHILIPPOFF, Naturwiss. **26**, 184 (1938).

Zur Frage des Zusammenhanges zwischen der Strömungsdoppelbrechung und der Strukturviskosität.

In einer vorangehenden Arbeit[4] wurde die nach den zur Zeit vorhandenen Theorien zu erwartenden Zusammenhänge zwischen dem Betrag der Doppelbrechung Δn, dem Orientierungswinkel χ (Winkel zwischen einer Hauptachse des Indexellipsoides der optischen Anisotropie und der Strömungsrichtung) und dem Geschwindigkeitsgefälle betrachtet. Gleichzeitig wurde der unter denselben Bedingungen zu erwartende qualitative Verlauf der Strukturviskosität angegeben. Es wurde darauf hingewiesen, daß man noch nicht in der Lage ist, diese 3 Eigenschaften quantitativ miteinander zu vergleichen. Insbesondere kann man nicht entscheiden, ob die Verteilung (gemessen durch den Winkel χ) oder die Zahl der Teilchen (gemessen durch den Betrag der Doppelbrechung Δn) für das Auftreten der Strukturviskosität entscheidend ist. Um dieser Frage näherzukommen, sind Versuche in einem Zylinderapparat für

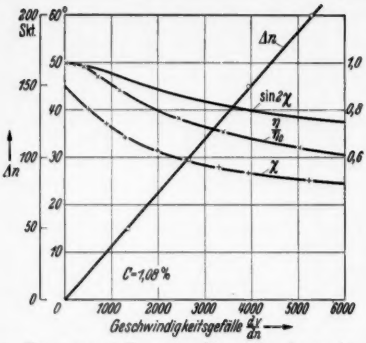


Fig. 1. Zusammenstellung von Doppelbrechung Δn, Orientierungswinkel χ und Viskosität η/η_0 für Nitrocellulose-Cyclohexanon (1,08 %) in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle.

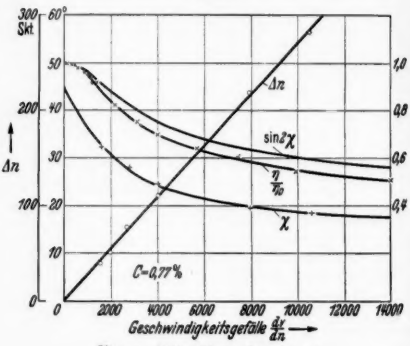


Fig. 2. Wie Fig. 1 bei 0,77 %.

Strömungsdoppelbrechungsmessungen und in einem Kapillarviskosimeter für Strukturviskositätsmessungen an demselben Stoff und im gleichen Bereiche des Geschwindigkeitsgefälles dv/dn angestellt worden. Als Lösung wurde nach dem Vorbild von SADRON[1] eine 1,08proz. bzw. 0,77proz. Lösung von Kollodiumwolle (E 1978) in Cyclohexanon gewählt, die einen ausreichend großen Effekt bei sonst normalem Verhalten zeigt. Die Umrechnung der Versuchswerte beim Kapillarviskosimeter auf das Volumelement erfolgte gemäß Differentialgleichung[2]

$$dv/dn = V' \cdot (\tfrac{3}{4} + \tfrac{1}{4} \cdot dV'/dP'),$$

wobei $V' = \log^{10} V = \log^{10}(4/\pi \cdot Q/R^3)$,

und $P' = \log^{10} P = \log^{10}(R \cdot p/2L)$;

R und L sind die Kapillarabmessungen in cm, Q ist das Strömungsvolumen in cm³/sec, p der treibende Druck in dyn/cm², P die Schubspannung am Kapillarrande in dyn/cm².

[1] CH. SADRON, J. Physique et Radium (VII) **8**, 481 (1937).
[2] B. RABINOWITSCH, Z. physik. Chem. **145**, 1 (1929).

Die in Fig. 1 und 2 zusammengestellten Ergebnisse führen zu folgenden Entscheidungen:

1. Der Betrag der Doppelbrechung Δn steigt im untersuchten Bereiche streng proportional dem Geschwindigkeitsgefälle dv/dn an, während sich χ und η/η_0 (vgl. unten) stark ändern. Somit ist in Übereinstimmung mit SADRON[1] zu schließen, daß Δn in keine mdirekten Zusammenhang mit χ und η steht. Ein direkter Zusammenhang beider Größen sollte aber nach der Theorie von BOEDER[2] erwartet werden.

2. Der Winkel χ nimmt mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle stark ab, hat aber, soweit ersichtlich, in Übereinstimmung mit der Theorie von BOEDER[2] und den Messungen von SADRON[3] eine endliche Neigung beim Einmünden der $\chi - dv/dn$-Kurve in die Ordinatenachse. Die Viskosität zeigt indessen nachweislich bei $dv/dn = 0$ eine waagerechte Tangente (η_0) und einen im Winkelverlauf nicht vorhandenen Wendepunkt. Somit läßt sich der Winkel χ nicht direkt mit der Viskosität vergleichen, obwohl es unzweifelhaft ist, daß beide Größen miteinander zusammenhängen.

Um zu einer mathematischen Formulierung der Ergebnisse zu kommen, kann man annehmen, daß die Hauptrichtungen des Spannungstensors, der durch das Fließen entsteht, gegenüber denjenigen des Deformationsgeschwindigkeitstensors unter dem Winkel φ zur Strömungsrichtung geneigt sind; es folgt dann, daß die Viskosität durch $\eta = \eta_0 \cos 2\varphi$ dargestellt wird[4]. Decken sich die Achsen des Indexellipsoides mit denjenigen des Spannungstensors, so ergibt sich $\eta = \eta_0 \sin 2\chi$.

Trägt man rein empirisch $\sin 2\chi$ zugleich mit η/η_0 gegen das Geschwindigkeitsgefälle auf, so zeigt sich eine etwas bessere Übereinstimmung beider Funktionen als im Falle des direkten Vergleiches von χ und η. Das bisherige Versuchsmaterial reicht aber noch nicht aus, um die Gültigkeit dieser Sinusbeziehung endgültig zu entscheiden. Es muß darauf hingewiesen werden, daß das lineare Anwachsen von Δn bei so beträchtlichen Änderungen von χ nicht mit der Theorie der Ausrichtung von *starren* Ellipsoiden steht, so daß daraus im Zusammenhang mit Ausführungen von PETERLIN[5] auf eine Deformierbarkeit bzw. Biegsamkeit der Nitrocelluloseteilchen in Lösung geschlossen werden kann.

Diese Untersuchung soll ein erster Schritt zur Klärung des Zusammenhanges zwischen Strukturviskosität und Strömungsdoppelbrechung sein.

Für die Förderung der Untersuchung sei Herrn Professor Dr. K. HESS und Herrn Professor Dr. H. A. STUART bestens gedankt.

Berlin, 1. Physikalisches Institut der Universität Berlin, Abteilung STUART; Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung HESS, den 27. September 1938.

W. BUCHHEIM. W. PHILIPPOFF.

Die Wirkungskurve des Wuchsstoffes bei der Avena-Koleoptile.

Die quantitativen Beziehungen zwischen Wuchsstoff und Wachstum der Avena-Koleoptile sind bisher im allgemeinen mit Hilfe des Went-Testes oder durch eine Messung des Gesamtwachstums nach allseitigem Auflegen von Wuchsstoff auf die dekapitierte Koleoptile untersucht worden. Die nach diesen Methoden gewonnenen Werte können aber kein eindeutiges Bild über die Wirkung verschiedener Wuchsstoffkonzentrationen auf das Wachstum der Koleoptile ergeben.

Beim Went-Test besteht zwar innerhalb niedriger Wuchsstoffkonzentrationen, also geringer Wuchsstoffmengen im einseitig aufgesetzten Agarblöckchen, eine Proportionalität zwischen erreichtem Krümmungswinkel und Wuchsstoffkonzentration bzw. eindiffundierender Wuchsstoffmenge. Der Krümmungswinkel sagt aber in diesem Fall nichts aus über die Wirkung der angewandten Konzentration des Wuchsstoffes auf das Wachstum bzw. auf die dadurch erzielte Wachstumsgeschwindigkeit der Koleoptilzellen. Ferner wird der Krümmungswinkel bei niedrigen Wuchsstoffkonzentrationen begrenzt durch die Wuchsstoffmenge, bei größeren aber durch den Quertransport des Wuchsstoffes in der Koleoptile. Aufschluß über die Wirkung des Wuchsstoffes in Beziehung zur Konzentration könnte beim Went-Test allein die Krümmungsgeschwindigkeit geben.

Messungen des Gesamtwachstums der Koleoptile bei symmetrischer, apikaler Zuführung von Wuchsstoff nach der Dekapitation erfassen zwar die Summe der Wirkungen des Wuchsstoffes in den einzelnen Zellen. Dabei ist aber zu bedenken, daß sich die Zellen der Koleoptile untereinander verschieden verhalten müssen, da sie sich von der Spitze zur Basis sowohl durch ihr Alter als auch durch ihren schon erreichten Streckungsgrad voneinander unterscheiden. Es werden sich also bei der Messung des Gesamtwachstums die Wuchsstoff-Wirkungskurven der einzelnen Zellen der Koleoptile überlagern. Derartige Messungen dürfen nicht übertragen werden auf die Reaktion der Zellen bei verschiedener Wuchsstoffkonzentration, da der Verlauf der Gesamtreaktion nicht gleichzusetzen ist mit dem Verlauf der Einzelreaktion.

Um die quantitativen Beziehungen zwischen Wuchsstoff und Wachstum der Koleoptile zu erkennen, müßte im Extremfall demnach das Wachstum jeder einzelnen Zelle der Koleoptile unter dem Einfluß verschiedener Wuchsstoffkonzentrationen festgelegt werden. Aber schon die Beobachtung des Zuwachses einzelner Zonen der Koleoptile gibt weitgehende quantitative Einblicke.

Der Zuwachs von 3 mm langen Koleoptilzylindern, die für 4 Stunden in verschieden starken, durchlüfteten Wuchsstofflösungen lagen, wurde mikroskopisch in Anlehnung an die Blattstreifenmethode von URSPRUNG und BLUM gemessen. Dabei zeigte sich, daß die Wirkung des Wuchsstoffes auf das Wachstum der Koleoptilzellen nicht einer einfachen Optimumkurve folgt. Sie verläuft vielmehr nach einer zweigipfeligen Wirkungskurve, deren erster Gipfel bei 40—80 γ Heteroauxin (Kaliumsalz der β-Indolylessigsäure) pro Liter liegt. Dieser erste Gipfel und der folgende Abfall bis 160 γ pro Liter befinden sich im Bereich der natürlichen Wuchsstoffkonzentration in der Koleoptile, der weitere Anstieg und der zweite Gipfelpunkt aber weit außerhalb derselben. Letztere stellen damit keinen natürlichen Wachstumsvorgang mehr dar. Die Konzentration des natürlichen Wuchsstoffes der oberen Koleoptilzellen liegt hinter dem ersten Gipfelpunkt. Eine geringe Verminderung des Wuchsstoffes ruft demnach dort eine Wachstumserhöhung hervor. In den Zellen zur Basis hin verschiebt sich der erste Gipfelpunkt zur höheren Konzentration und gleicht sich mit dem folgenden Abfall nach und nach aus. In diesen Zellen wird demnach durch Wuchsstoffverminderung auch das Wachstum sofort herabgesetzt.

Mit Hilfe dieser neugewonnenen Wirkungskurve des Wuchsstoffes auf das Wachstum der Koleoptile lassen sich viele bisher nur schwer zu erklärende Reaktionen derselben bei Tropismen und Lichtwachstumsreaktionen leicht verstehen.

Köln, Botanisches Institut der Universität, den 28. September 1938. R. POHL.

[1] CH. SADRON, Schweizer Arch. **3**, 8 (1937), bes. S. 20.
[2] P. BOEDER, Z. Physik **75**, 258 (1932).
[3] Siehe Fußnote 1 auf S. 694, rechte Spalte.
[4] K. WEISSENBERG, Arch. Sciences phys.-nat. Geneve (5) **17**, 1 (1935).
[5] A. PETERLIN, Kolloid-Z. (in Druck).

Besprechung.

Handbuch der Paläozoologie. Herausgegeben von O. H. SCHINDEWOLF. Band 6: **Gastropoda** von W. WENZ. Teil I: Allgemeiner Teil und Prosobranchia. Lfg. 1. Berlin: Gebrüder Borntraeger 1938. VIII, 240 S. und 471 Abbild. 18 cm × 26 cm. Subskr.-Preis RM 36.—, Einzelpreis RM 45.—.

Mit der 1. Lieferung des Gastropoden-Bandes von W. WENZ beginnt das Handbuch der Paläozoologie zu erscheinen, auf das die Paläontologen schon seit Jahren mit Spannung warten. Es soll daher an dieser Stelle nicht nur die vorliegende Lieferung besprochen werden, sondern auch die Planung des gesamten großen Werkes, das nicht nur für den Paläozoologen, sondern auch für den Geologen und Zoologen von großer Bedeutung ist. Das vor über 60 Jahren meisterlich verfaßte Handbuch der Paläontologie von ZITTEL hat heute fast nur noch eine historische Bedeutung, da seit seinem Erscheinen der paläozoologische Stoff gewaltig angewachsen ist, so

daß es auch für den Paläontologen meist schwer ist, jede Tiergruppe zu übersehen. Aber nicht nur die Anzahl der Gattungen und Arten hat erstaunlich zugenommen, auch das System hat durch vertiefte vergleichend anatomische Forschung vielfach große Wandlungen erfahren. Immer verständlicher wird die Sprache der versteinerten Urkunden der Geschichte des Lebens.

Diesen Wandlungen sucht die Zielsetzung des Werkes gerecht zu werden. Das Kernstück des Werkes sollen jeweils die speziellen Teile der Bände sein, die von besten Sachkennern gegebene zuverlässige Systematik der Familien und Gattungen mitsamt den dazugehörigen Definitionen und Angaben über Alter und Vorkommen. Als umfassendes Nachschlagewerk soll es den historischen Geologen und den systematischen Zoologen über jede Gattung und über die wichtigsten Arten Auskunft erteilen. In den einleitenden allgemeinen Kapiteln finden dagegen der Morphologe und der Phylogenetiker, der Ökologe und der Tiergeograph die wichtigsten Angaben über das Wesen der dargestellten Tiergruppe, über ihre Geschichte, ihre ehemalige geographische Verbreitung und ihre erschlossene Lebensweise.

Eine Einheitlichkeit, wie sie kennzeichnend für ZITTELS Handbuch war, ist heute nicht mehr zu erreichen. Eine große Anzahl von deutschen und ausländischen Forschern werden die Beiträge zu den einzelnen Bänden liefern. So werden die einzelnen Bände — abgesehen von den durch den Herausgeber festgelegten Richtlinien — oft ein recht verschiedenes Gepräge haben, das nicht nur durch die Verschiedenheit der Autoren bedingt sein wird, sondern auch durch die Verschiedenheit im Wesen der einzelnen Tiergruppen: so bietet z. B. die Paläozoologie der Gastropoden ganz andere Probleme als die der Wirbeltiere oder Arthropoden.

Der erste erscheinende Band umfaßt die Gastropoden, dargestellt von W. WENZ, einem der besten Molluskenkenner. Die erste Lieferung bringt den allgemeinen Teil und vom systematischen Teil die erste Hälfte der Prosobranchia, der formenreichsten der drei Gastropoden-Unterklassen. Verf. sieht in der Systematik die Hauptbedeutung seines Werkes. Die Systematik soll in erster Linie ein Einordnen der fossilen Formen in das System der rezenten Schnecken sein. Diese Zielsetzung ist nicht zufällig, sie ist 1. durch die Eigentümlichkeit des Materials bedingt, das fast ausschließlich aus Gehäusen der Tiere besteht, 2. durch die riesige Anzahl der Arten. Alles, was wir aus diesen Gehäusen anatomisch erschließen können, ist nur durch die Kenntnis der noch heute lebenden Schnecken möglich, die Schale sagt nur wenig über den Bau des Tieres aus. So kann sich das System nur auf die rezenten Formen gründen, wenn es ein natürliches System sein will und nicht nur ein Schema zur Ordnung der fossilen Schneckengehäuse. Wie andersartig das Problem der Systematik der fossilen Tierformen bei vielen der übrigen Tiergruppen geartet ist, werden die Echinodermen-, Arthropoden- und Wirbeltierbände zeigen.

Im allgemeinen Teil stellt der Verf. zu Anfang die Anatomie der Gastropoden dar, veranschaulicht durch vortrefflich ausgewählte, klare Abbildungen. Die Behandlung der Anatomie des Gastropodenkörpers tritt verständlicherweise zurück gegenüber der Beschreibung der erhaltenen Hartteile, im wesentlichen der Schalen. Kurz ist naturgemäß das Kapitel über die Physiologie der Gastropoden.

Das Kapitel über die Ökologie ist sehr umfangreich, da Verf. unter Ökologie ein ungemein weites Gebiet versteht. Zur Ökologie wird auch die geographische Verbreitung, die zeitliche Verbreitung und die Geschichte dieser Tiere gerechnet. Die eigentliche Ökologie — also die Lehre von den Beziehungen der Tiere zu ihrer Umwelt — wird wegen ihrer großen allgemeingeologischen Bedeutung sehr ausführlich behandelt. Die ausschlaggebende Wichtigkeit der Konvergenzen im Bereich der Gastropodenkunde wird gebührend betont. Die Darstellung der geographischen Verbreitung lehnt sich an die Einteilung der Zoologen.

In dem besonders interessanten Kapitel über die „vertikale Verbreitung" wird weniger die Geschichte der Gastropoden behandelt, als die historische Aufeinanderfolge der einzelnen Familien und Gattungen; das System gibt den Leitfaden. Hier ist die Übersichtlichkeit durch die große Anzahl der Familien erschwert.

Sehr ausführlich wird die Phylogenie der Schnecken dargestellt, und zwar anschließend an das System. Verf. arbeitet vor allem einen „Stammbaum" der Gastropodenfamilien heraus, die „Stammesgeschichte" tritt dagegen in den Hintergrund. Umgekehrt wie der Begriff der Ökologie hat der Begriff der Phylogenie bei WENZ einen etwas engen Umfang.

Das System der fossilen Schnecken lehnt der Verf. an das zoologische System der rezenten Schnecken, speziell an das System von I. THIELE im Handbuch der systematischen Weichtierkunde an. Es werden die bekannten drei Unterklassen unterschieden. Das System der Familien weicht recht erheblich ab von dem in der letzten Auflage von ZITTELS Grundzügen der Paläontologie (1924) gebrauchten.

In besonderen Kapiteln gibt der Verf. Hinweise auf die Technik der Präparation fossiler Gastropodengehäuse; fernerhin führt er die wichtigste Literatur auf. Der große praktische Wert der Nomenklaturregeln erweist sich besonders auch an dem Beispiel der Gastropoden, was der Autor mit besonderem Nachdruck betont.

Der systematische Teil umfaßt von der formenreichen Unterklasse der Prosobranchia die Ordnung der Archäogastropoda, unter ihnen die besonders interessanten altpaläozoischen Formen. Hier finden sich im Rahmen der allgemeinen Darstellungen der einzelnen Gruppen vielfach wichtige Hinweise auf ihre Geschichte und Lebensweise. Bei manchen Gruppen war der Verf. zu neuen systematischen Auffassungen genötigt, z. B. bei den Pleurotomariida. Die Auswahl der Abbildungen, die Veranschaulichung der diagnostischen Merkmale ist ausgezeichnet. Zuverlässigkeit ist das besondere Kennzeichen der WENZschen Arbeit.

Das gesamte Handbuch der Paläozoologie ist auf etwa 20 Bände berechnet, deren Verf. genannt werden. Jeder Band soll in 3 Lieferungen erscheinen.

Die Herausgabe des Handbuches beweist eine große Verantwortungsbereitschaft beim Verlag und Herausgeber. Der Verlag hat nicht das Risiko gescheut, ein so gewaltiges Werk, dessen Auflage natürlich nur beschränkt sein kann, herauszubringen. Der Herausgeber hat eine große organisatorische Leistung vollbracht. Vertreter aller Kulturnationen werden ihren Beitrag zusteuern, da es leider an genügend deutschen Spezialisten fehlt. Aber gerade dadurch, daß sich ein solches Werk an die Forscher aller Nationen wendet, wird es auch zu einer wertvollen Werbung für deutsches kulturelles Schaffen.

Glänzend ist die Ausstattung des vorliegenden Bandes mit Abbildungen; Papier und Druck sind vorzüglich; das macht den leider recht hohen Preis verständlich.

W. GROSS, Berlin.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÜFFERT, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.